

# **Synthese und Charakterisierung von Polymer–Elektrolyt–Membranen für die Anwendung in Brennstoffzellen und Vanadium–Redox–Flow–Batterien**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

***M. Sc. Xin Li***

aus Baoji, V.R. China

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

27.05.2016

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Dezember 2012 bis Januar 2016 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Dieter Kaufmann

Betreuerin: Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter: apl. Prof. Dr.-Ing Ulrich Kunz

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann* für die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, die hervorragende Betreuung, die konstruktive und vielfältige Hilfe und die unendliche Geduld bei vielen Gesprächen.

Der gleiche Dank gebührt *Herrn Dr. Marco Drache* für die Unterstützung bei der Planung und Auswertung der Experimente, die wissenschaftliche Diskussion und das Korrekturlesen. Ohne seine hilfreiche Unterstützung wäre diese Dissertation nicht gelungen.

Bei *Herrn Prof. Dr. Ulrich Kunz* bedanke ich mich für seine Diskussionsbereitschaft und die freundliche Übernahme des Koreferats.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich möchte mich bei allen ehemaligen und jetzigen Kollegen/innen des Instituts für Technische Chemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das „Home Feeling“ bedanken. Bei *Frau Ulrike Koecher*, *Frau Martina Heinz*, *Herrn Werner Bischof* und *Herrn Werner Mootz* bedanke ich mich für Analysen, die technische Unterstützung und die netten Gespräche über das Leben in Deutschland. Bei *Frau Tetyana Laba* und *Herrn Benjamin Hosemann* möchte ich mich für die schöne Zeit in unserem Büro bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich bei *Frau Xi Ke* und *Frau Tianqi Lu* für die erfolgreiche Synthese und Bereitstellung einiger Membranen.

Desweiteren geht mein spezieller Dank an *Herrn Dr. Uwe Gohs* für die Membranenbestrahlung und an *Herrn Dr. Antonio Rodolfo dos Santos* für die Redox Flow Batterie Messungen.

*Mein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und meine Freunde für ihre umfassende Unterstützung.*





**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielstellung	3
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Brennstoffzelle	6
2.1.1	PEM-Brennstoffzelle	6
2.1.2	NT-PEM	11
2.1.3	HT-PEM	12
2.2	Vanadium-Redox-Flow Batterie	14
2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	17
2.4	Strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation	19
2.4.1	Mechanismus der Pfropfpolymerisation	19
2.4.2	Membran Bestrahlung	21
2.5	Statistische Versuchsplanung	23
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Synthesestrategie	29
3.2	Membran und Polymer-Säure Komposit Herstellung	30
3.2.1	Bestrahlung der Gerüstmembran	30
3.2.2	Pfropfpolymerisation	31
3.2.3	Radikalische Lösungspolymerisation im Heizblock	32
3.2.4	Polymeranalogue Umsetzung	33
3.2.5	Dotierung mit Phosphorsäure	35
3.3	Analytische Methoden	36
3.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	36
3.3.2	Elementaranalyse (EA)	36

3.3.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	37
3.3.4	Fourier–transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)	37
3.3.5	Bestimmung der Wasseraufnahme (WA)	37
3.3.6	Zug–Dehnungsmessungen	37
3.3.7	Ionenaustauschkapazität (IEC)	38
3.3.8	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	38
3.3.9	Brennstoffzellenmessungen	39
3.3.10	VRFB	42
<b>3.4</b>	<b>Verwendete Chemikalien und Materialien</b>	<b>44</b>
3.4.1	Monomere und Lösungsmittel	44
3.4.2	Gerüstmembranen	45
3.4.3	Weitere Chemikalien & Materialien	46
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Aktivierung der Gerüstmembran mit Elektronen Strahlung</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der NT–PEM Materialien</b>	<b>51</b>
4.2.1	Einleitung	51
4.2.2	Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation	53
4.2.2.1	Pfropfpolymerisation von GMA	53
4.2.2.2	Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA	56
4.2.3	Charakterisierung der Membranen	70
4.2.3.1	Spezifische Leitfähigkeit	70
4.2.3.2	FTIR–Spektren	79
4.2.3.3	Thermische Stabilität	82
4.2.3.4	Mechanische Stabilität	85
4.2.3.5	Ionenaustauschkapazität und Wasseraufnahme	87
<b>4.3</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der HT–PEM ohne basischen Funktionalität in den Monomeren</b>	<b>103</b>

4.3.1	Einleitung	103
4.3.2	Lösungspolymerisation HEMA/AA	104
4.3.3	Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation	107
4.3.3.1	Pfropfpolymerisationen von HEMA und AA	107
4.3.3.2	Pfropfpolymerisationen von HEMA und HEA	114
4.3.4	Dotierung mit PA	118
4.3.4.1	Wechselwirkungen von HEMA und HEA mit PA	118
4.3.4.2	Dotierung der Polymermembran ETFE- <i>g</i> -P(HEMA- <i>co</i> -AA)	120
4.3.4.3	Dotierung der Polymermembran ETFE- <i>g</i> -P(HEMA- <i>co</i> -HEA)	124
4.3.5	Charakterisierung der Membranen	128
4.3.5.1	Thermische Stabilität	128
4.3.5.2	Mechanische Stabilität	132
4.3.5.3	Brennstoffzellen-Messungen	136
4.3.5.4	Fazit	146
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>148</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>150</b>
6.1	Versuchsdaten	150
6.2	Abkürzungsverzeichnis	158
6.3	Literaturverzeichnis	161



# 1 Einleitung und Zielstellung

## 1.1 Einleitung

Mit der allmählichen Erschöpfung der fossilen Brennstoffe und wachsendem Bewusstsein für den Umweltschutz, wird die Forschung und Entwicklung auf den Gebieten erneuerbarer Energie und Energiespeicherung vorangetrieben. In den letzten Jahrzehnten haben sich die Interessen der wissenschaftlichen Gemeinschaft und der Industrie auf Brennstoffzellen und Redox-Flow Batterien (RFB) fokussiert. In Bezug auf hohe Effizienz, niedrige Treibhausgasemission und flexiblen Einsatz wird die Energieerzeugung mit  $H_2 / O_2$  Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) als eine Schlüsseltechnologie angesehen. Durch die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energiequellen hat die Entwicklung effizienter Energiespeichersysteme in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Das Pumpspeicherkraftwerk (PSW) ist bisher das weltweit am meisten verbreitete Energiespeichersystem [1]. Aber die hohen Konstruktionskosten und die Auswahl der Standorte beschränken die Verwertung dieser Technik. Die RFB-Systeme werden derzeit als potenzieller alternativer Energiespeicher angesehen. Die Vorteile sind beispielsweise unbeschränkte Kapazität, hohe Skalierbarkeit, niedrige Konstruktionskosten und eine gute Betriebssicherheit [2-6]. Auf der anderen Seite hat die RFB eine relativ geringe Energiedichte, deshalb ist die RFB nicht optimal im mobilen Bereich zu verwenden [7].

Die Polymerelektrolytmembran (PEM) ist das Schlüsselmateriale in der PEM-BZ und der RFB, sie übernimmt die Funktionen der Gastrennung und Protonenleitung. Die PEM muss viele Randbedingungen erfüllen, z.B. eine hohe Protonenleitung in Verbindung mit geringer elektrischer Leitfähigkeit, geringe Gas- bzw. Ionenpermeabilität, gute thermische und mechanische Stabilität und

Oxydationsstabilität. Zusätzlich sind niedrige Kosten und einfache Herstellung wichtig [8-10].

Entsprechend der Betriebstemperatur der Zelle wird eine Unterscheidung in Niedertemperatur- (NT-PEM) und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembranen (HT-PEM) vorgenommen.

Die NT-PEM basiert auf einem stabilen, (per)fluorierten oder polyaromatischen Rückgratpolymer. Protogene Funktionsgruppen wie zum Beispiel Sulfonsäuregruppen werden an diese Matrix gebunden, Wasser fungiert als Protonenleiter [11]. Die NT-PEM funktioniert im Betriebstemperaturbereich von  $-15$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12], deshalb ist eine solche PEM für Niedertemperatur-Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzellen (NT-PEM-BZ) und RFB besonders geeignet. Die Nafion<sup>®</sup> Membran der Firma DuPont wird bereits seit 50 Jahren als NT-PEM am häufigsten verwendet [13-15]. Der Einsatz von Nafion<sup>®</sup> Membranen und auch der NT-PEM-BZ ist auch mit Nachteilen verbunden. Die Herstellungskosten von Nafion<sup>®</sup> Membranen sind sehr hoch, weil bereits bei der Entwicklung von Nafion<sup>®</sup> als wichtigste Parameter die Leistungsdichte und Stabilität und nicht die Kosten im Vordergrund standen [16,17]. Bei niedrigen Betriebstemperaturen hat der Pt-Katalysator eine geringe Toleranz zu Kohlenmonoxid, das aus der  $\text{H}_2$ -Herstellung durch Reformierung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff stammt [18]. Es gibt hohe Anforderungen an die Feuchtigkeit der PEM, da bei erhöhter Betriebstemperatur Wasser und damit die Protonenleitfähigkeit schnell verloren gehen kann [19].

Aufgrund der oben erwähnten Nachteile wurden als eine Alternative PEM-Systeme entwickelt, die bei höheren Betriebstemperaturen ( $100 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ohne zusätzliche Befeuchtung eine hohe Protonenleitfähigkeit zeigen [20-23]. Im Vergleich zur NT-PEM-BZ hat die HT-PEM-BZ offensichtliche Vorteile. Die aufwendige Befeuchtung der Reaktionsgase ist nicht notwendig, Aufgrund

der relativ hohen Betriebstemperatur ist die Wahrscheinlichkeit der CO-Vergiftung des Pt-Katalysators abgesenkt [9,24-28] und die Kinetik der Reaktionen an den Elektroden ist erhöht [29]. Für die Brennstoffzelle als Gesamtsystem resultiert ein technisch einfacherer und kompakterer Aufbau. Aufgrund der relativ hohen Temperaturgradienten zum Kühlmittel Luft ist die Kühlung von derartigen Brennstoffzellenstacks effektiver [30-33]. Im Bereich von Temperaturen  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden mit Phosphorsäure (PA) dotierte Poly(benzimidazol) (PBI) Membranen am häufigsten in HT-PEM-BZ verwendet. Diese besitzen eine stabile Protonenleitfähigkeit, eine hohe Brennstoffzellenleistung [34-39] und eine geringe Gaspermeabilität [40,41] bei Betriebstemperaturen bis zu  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In der Literatur diskutiert man die Notwendigkeit von stark basischen Polymermaterialien, um den Protonenleiter PA gut zu komplexieren und zusätzlich eine intrinsische Leitfähigkeit durch die Protonenübertragung zwischen Hydroxylgruppen der PA im Polymermaterial bzw. in den Säure-Base Kompositen zu erhalten [42-44]. In dieser Arbeit wird ein neues Konzept für nicht basische HT-PEM mit (Meth)Acrylat-Monomeren präsentiert.

### 1.2 Zielstellung

Im Rahmen dieser anwendungsorientierten Arbeit werden protonenleitende PEM für den Einsatz in PEM-BZ und Vanadium-Redox-Flow Batterien (VRFB) synthetisiert und charakterisiert.

Die Synthese der neuartigen Polymerelektrolytmembranen wird durch Verfahren der strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation gewährleistet. Durch Elektronenstrahlen werden chemisch sehr stabile teil- oder perfluorierten Polymerträgerfolien, wie z.B. Poly(Ethylen-*alt*-Tetrafluorethylen) (ETFE) oder Poly(Tetrafluorethylen-*co*-Hexafluorpropylen) (FEP) aktiviert. Mit den dabei

erzeugten Radikalen werden verschiedene funktionelle Monomere auf die Polymerträgerfolien gepfropft. Zwei Typen PEM wurden hergestellt:

- NT-PEM für Brennstoffzellen und Vanadium-Redox-Flow Batterien
- HT-PEM für Brennstoffzellen als nicht basisches Membransystem

Das erste Membransystem basiert auf der Sulfonierung der gepfropften funktionalen Monomere, deshalb ist die Membran bei Anwesenheit von Wasser für Protonen leitfähig. Da diese Membranen nicht nur für Brennstoffzellen sondern auch für RFB geeignet sind, werden sie als multifunktionelle Membranen angesehen. Die Betriebstemperatur variiert von Raumtemperatur bis 80 °C.

Das zweite Membransystem ist nach einer Dotierung mit PA für HT-PEM-BZ in einem Betriebstemperaturbereich von 110 °C bis 160 °C geeignet. Die Synthese der nicht basischen Membransysteme ist eine Alternative zur traditionellen Orientierung auf starke Säure-Base-Wechselwirkungen. Die nicht basischen Monomere begünstigten eine effiziente und einfache Herstellung. Im Gegensatz dazu ist die Pfropfpolymerisation mit basischen Monomeren wie z.B. 1-Vinylimidazol oder Vinylamin sehr langsam [ 45 ] oder nur mehrstufig erreichbar. Ein Beispiel dafür ist das gepfropfte Vinylamin, das in zwei Syntheseschritten erhalten werden kann: zunächst werden N-Vinylformamid (NVF) auf das Rückgratpolymer gepfropft, dann wird das gepfropfte Polymer durch Hydrolyse zum stark basischen Polyvinylamin (PVA) umgesetzt [46,47].

In diesem Fall werden die durch Pfropfpolymerisation synthetisierten nicht basischen Membranen direkt mit konzentrierter PA dotiert. Durch die Abwesenheit von flüssigem Wasser ist ein Wasser-Management für die Brennstoffzelle mit dieser PEM nicht notwendig, und die Betriebstemperatur beträgt bis zu 180 °C.



Die Parameter der Synthesen wurden für die Zielgrößen Pfropfgrad ( $PG$ ), spezifische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) und mechanische Stabilität der Membranen optimiert. Die thermische Stabilität und die Ionenaustauschkapazität sowie die Protonenleitfähigkeit der Membranen wurden charakterisiert.

Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der in-situ Charakterisierung von PEM in der  $H_2 / O_2$  Brennstoffzelle und Vanadium-Redox-Flow Batterie. Dabei wird die in-situ Performance der PEM unter Berücksichtigung der Betriebstemperatur, der Stromdichte und der Betriebszeit charakterisiert. Die in-situ Charakterisierung umfasst in der Brennstoffzelle den Innenwiderstand der Membran, die Leistungsdichte, die Stabilität der Leistung und die erreichbare Peak-Leistungsdichte. In der VRFB werden zusätzlich die Laden-Entladen Zyklen untersucht. Die VRFB Messungen wurden in einer Kooperation vom Energie-Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN) in Goslar durchgeführt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Brennstoffzelle

#### 2.1.1 PEM–Brennstoffzelle

Der Brennstoffzelleneffekt ist schon mehr als 100 Jahre bekannt. Im Jahr 1839 entdeckt der Physiker William Robert Grove (1811–1896) die erste Brennstoffzelle, bzw. die sogenannte "galvanische Gasbatterie", die aus Wasserstoff und Sauerstoff Strom erzeugen kann. Die PEM–Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, bei dem die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, um aus möglicherweise regenerativ gewonnenem Brennstoff (meistens Wasserstoff) Strom zu erzeugen.

Die konventionelle Gewinnung der elektrischen Energie aus der chemischen Energie eines Brennstoffs basiert derzeit zumeist auf der Anwendung einer Wärmekraftmaschine mit nachgeschaltetem Stromgenerator. Bei der traditionellen Energieumwandlungsstrategie wird erst chemische Energie durch Verbrennung in thermische Energie (Dampferzeugung) umgesetzt, die dann in mechanische Arbeit (Turbine) umgewandelt wird, und schließlich im Generator Strom erzeugt. Dies Verfahren wird warme Verbrennung genannt. Wegen des Fehlens der Flammen wird die Energie Umwandlung in der Brennstoffzelle als kalte Verbrennung bezeichnet. Bei der Brennstoffzelle ist der Reaktionsverlauf gut zu kontrollieren, darüber hinaus ist ein Umweg über ein Arbeitsmedium nicht notwendig. Im Vergleich zu der bisher üblichen thermomechanischen Energieumwandlung (warme Verbrennung) funktioniert die Energieumwandlung in der Brennstoffzelle viel effizienter. Ein theoretischer Wirkungsgrad bei Raumtemperatur von 83 % wird bei Wilhelm Ostwald berechnet, in der Praxis liegt der tatsächliche elektrische Wirkungsgrad bei 70 % [48]. Die Wege der Energieumwandlung werden in Abbildung 1 dargestellt.

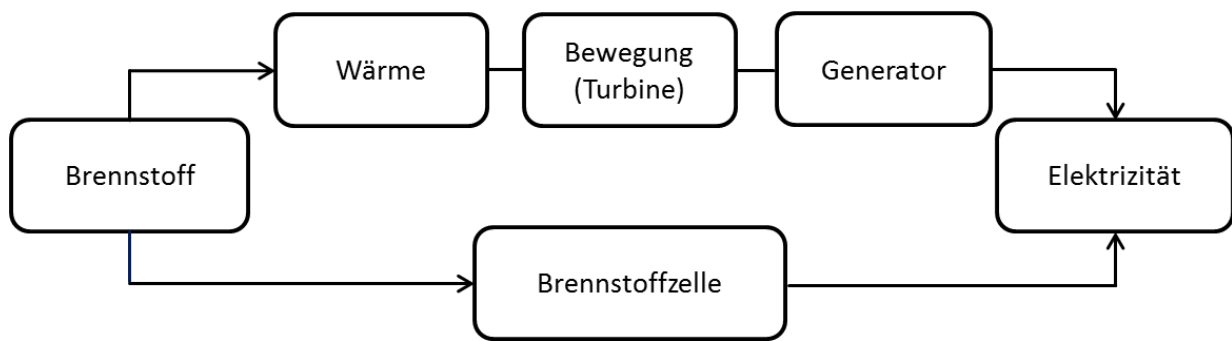


Abbildung 1: Wege der Energieumwandlung

Die praktische Nutzung dieser Technik begann mit den Anwendungen für Militär und Raumfahrtzwecke. Um 1950 wurden Brennstoffzellen zuerst in dem amerikanischen "Space Shuttle" Apollo zur Stromversorgung eingesetzt. Die maximale Dauerleistung war  $3 \times 7 \text{ kW}$  und das produzierende Wasser wurde im Lebenserhaltungssystem verwendet [49-52]. In der deutschen U-Boot Industrie wird eine Brennstoffzellensystem BZM-34 mit 9 PEM-BZ Modulen von der Firma Siemens seit 2003 in der U-Boot-Klasse 212A eingesetzt. Sein Nachfolgemodell, die Klasse 214, besitzt zwei Siemens 120 kW Module und ist seit 2007 im Dienst [53,54]. Der Einsatz der PEM-BZ Technologie wird auch im Bereich Straßenverkehr angestrebt. Bereits seit 20 Jahren forschen viele Automobilfirmen mit staatlicher Förderung an Brennstoffzellen für antreibende Elektromobilität [55]. Ein Beispiel ist der ausschließlich mit Brennstoffzellen angetriebene PKW FCX Clarity, den Honda seit 2008 ausliefert [56]. In den Wohnmobilen werden Brennstoffzellen als Stromversorger eingesetzt, dabei kann Propan über einen Reformierprozess zum Wasserstoff als Brennstoff verwendet werden [57]. Als stationäres Kraftwerk in kompakter Bauweise wurde eine Brennstoffzellenanlage bei der Firma SolviCore Fuel Cell Technologies in Belgien im Jahr 2001 aufgebaut. Die Brennstoffzellenanlage besteht aus 12 PEM-BZ Modulen bzw. insgesamt 12600 Einzelzellen, ihre maximale Leistung erreicht 935 kW [58]. Der Wasserstoff stammt aus der Chloralkalielektrolyse. Darüber hinaus werden Brennstoffzellen in Bereichen

der unterbrechungsfreien Stromversorgung [59], Luftfahrt [60], Schifffahrt [53], des Schienenverkehrs [61] sowie in der Mobiltelefonie [62,63] verwendet.

Das Funktionsprinzip sowie der Aufbau der  $H_2 / O_2$  PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine Brennstoffzelle besteht generell aus zwei Gasdiffusionselektroden (GDE) mit Pt-Katalysatorbeschichtung und einer protonenleitenden PEM, die die beiden Halbzellen räumlich trennt. Die Oberflächen der Elektroden werden mit edelmetallhaltigem Katalysator (meistens Pt) beschichtet. Die zwei Elektroden und die zwischenliegende PEM zusammen werden Membran-Elektroden-Einheit (English: Membrane-Electrode-Assembly, MEA) genannt.

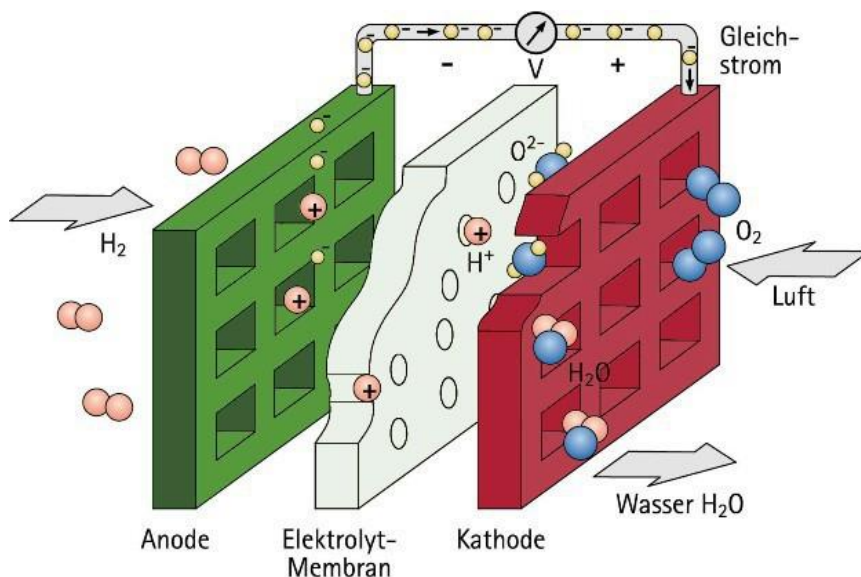
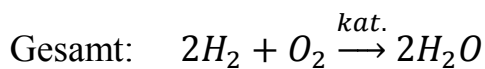
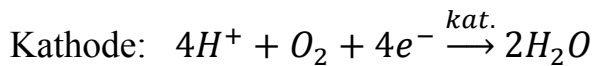


Abbildung 2: Funktionsprinzip einer  $H_2 / O_2$  PEM Brennstoffzelle [64]

An der Anode wird Wasserstoff zugeführt, den durch katalysierte Oxidation zu Protonen und Elektronen gespalten wird. Die entstehenden Protonen wandern durch die PEM zur Kathode und währenddessen fließen die Elektronen durch einen äußeren Stromkreis zur Kathode. An der Kathode wird Sauerstoff zugeführt und es findet die Reduktion des Sauerstoffs mit Hilfe von Protonen zu Wasser statt. Die Reaktion zwischen den beiden Elektroden erzeugt eine

Potentialdifferenz, die treibt auch die Brennstoffzellenreaktion und die Umwandlung der elektrischen Arbeit im äußern Stromkreis an [ 65 ]. Die Halbzellereaktionen an der Anode und der Kathode bzw. die Gesamtreaktion sind im Folgenden (Gl. 1) dargestellt.



Das Standard-Elektrodenpotential der Wasserstoffhalbzellenseite wird mit 0 V definiert. Daraus könnte eine theoretische mögliche Ruhespannung bzw. die reversible Zellspannung ( $U_{rev}$ ) an einer  $H_2 / O_2$  PEM-BZ mit Gleichung 2 berechnet werden.

$$U = U_H^0(\text{Kathode}) - U_H^0(\text{Anode}) = U_H^0(O_2) - U_H^0(H_2) = 1.23V - 0V = 1.23V$$

$U$ : Ruhespannung Gl. 2

$U_H^0(\text{Kathode})$ : Standard-Elektrodenpotential der Kathode

$U_H^0(\text{Anode})$ : Standard-Elektrodenpotential der Anode

Die reversible Zellspannung beträgt 1.23 V, aber in der Praxis werden wegen der Bildung von Mischpotentialen ( $\Delta U_{Misch}$ ) eine Ruhespannung zwischen 0.6 bis 0.9 V gemessen [ 66 ]. Im Brennstoffzellenlasttrieb wird die reversible Zellspannung wegen einer Überlagerung eines sogenannten Verlustmechanismus viel niedriger beobachtet. Die tatsächliche Zellspannung ( $U_{Zelle}$ ) zeigt Gleichung 3.

$$U_{Zelle} = \Delta U_{rev} - \Delta U_{Misch} - \Delta U_D - \Delta U_R - \Delta U_{Trans}, \quad \text{Gl. 3}$$

Die Spannungsverluste unterscheiden sich im Folgenden: die durch den Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden verursachte Durchtrittsüberspannung ( $\Delta U_D$ ), die durch ohmsche Verluste hervorbringende Widerstandsüberspannung ( $\Delta U_R$ ) und die Stofftransportlimitierung ( $\Delta U_{Trans.}$ ), die sich aufgrund limitierter Brennstoffzufuhr begrenzend auf die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion auswirkt [67]. Die typische Spannung / Strom Kennlinie ist in Abbildung 3 veranschaulicht.

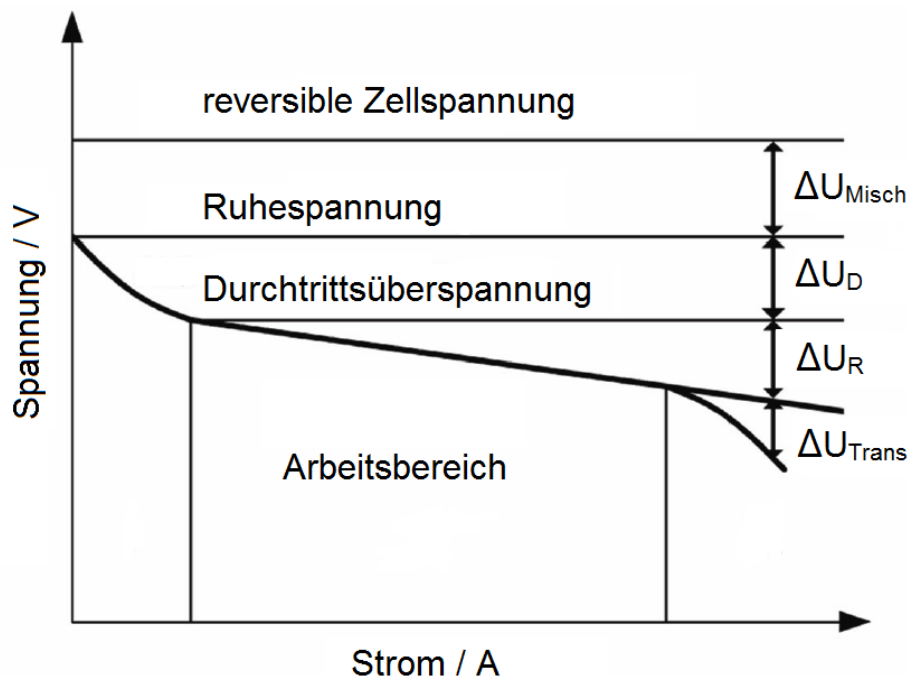


Abbildung 3: Darstellung der typischen Strom/Spannungskennlinie einer PEM-Brennstoffzelle

Im Vergleich zu anderen Arten der Brennstoffzellen zeigt die PEM-BZ eine relativ hohe Leistungsdichte, die durch eine kompakte Zusammenschaltung der MEA hin zu größeren Zellstacks ermöglicht wird. Ein Nachteil der PEM-BZ sind die hohen Kosten für die Edelmetallkatalysatoren, speziell Platin. Außerdem ist ein Reinigungsprozess für das reformierende Brennstoffgas bei



von der Protonenleitfähigkeitserhöhung der Nafion<sup>®</sup> Membran. Zum Beispiel haben Biaolian Yi u.a. in 2003 eine Methode durch die Imprägnierung von Nafion<sup>®</sup> Lösung in die Poren einer inerten Teflon<sup>®</sup>-Matrix berichtet [81]. Mauritz berichtet von einer Methode, mit der durch den Einsatz von anorganischen Zusatzstoffen in Nafion<sup>®</sup> die Leistungsfähigkeit erhöht wird [82].

### 2.1.3 HT-PEM

In den letzten Jahren wurden viele Hochtemperatur Polymerelektrolytmembranen (HT-PEM) entwickelt, beispielsweise wurde durch die Modifikation der Nafion<sup>®</sup> Membran [83-85] das Wasserrückhaltevermögen verbessert [86,87]. Eine andere Alternative ist, das Wasser durch eine "weniger volatile Substanz" als Protonenleiter zu ersetzen [88-90]. Beispielsweise wird amphotere Säure [88], z.B. Phosphate, als weniger volatile Protonträger im Nafion<sup>®</sup> dotiert [91]. Eine weitere Idee ist die Säure-Base Komposit Membran, die in einem höheren Temperaturbereich betrieben werden kann [92-94]. Das Säure-Base Komposit Membran Material trägt basische „Sites“ wie zum Beispiel Imin-, Amid- oder Imid-Gruppen, die mit starker oder mittelstarker Säure reagieren können. Das basische Polymer funktioniert als Protonenakzeptor, somit wird ein Ionenpaar gebildet [42,95]. Die mit Phosphorsäure dotierte PBI Membran [96,97,43] mit einer Glasübergangstemperatur von 420 °C [98] ist ein sehr typischer Vertreter für HT-PEM.

Die PBI/PA Säure-Base Komposit PEM weist eine sehr gute chemische und thermische Stabilität in Brennstoffzellen auf. Bei einer Betriebstemperatur über 150 °C ist CO nicht an Pt adsorbiert, deshalb zeigt die PBI Membran eine CO-Toleranz bis zu 3 Vol. % mit sehr geringer Leistungsabsenkung [36,39]. Aufgrund der hohen CO Toleranz wird die PBI Membran auch in HT-PEM-BZ mit anderen Brennstoffen wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Propan verwendet [39]. Die kommerziellen Produkte vom PBI/PA basierten MEA



Systemen mit dem Handelsname Celtec<sup>®</sup>-P von der BASF Fuel Cell sind schon seit 2004 auf dem Markt. Die Betriebstemperaturen für Celtec<sup>®</sup>-P liegen im Bereich von 120 °C bis 180 °C. Sie zeigen eine stabile Leistungsdichte über  $210 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei  $0.35 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei einer Betriebstemperatur von 180 °C nach einer Betriebszeit von 2500 h. Beispielsweise ist die Leistungsdichte bei 0.8 V und 160 °C höher als bei einer Nafion<sup>®</sup> Membran in einer NT-PEM-BZ bei 60 °C [99].

Ein Nachteil der PBI-basierenden Membranen ist eine schlechte mechanische Stabilität der Membran mit hoher PA Dotierung [40,100-103]. Es bieten sich nur wenige Möglichkeiten der chemischen Modifikation, ein Beispiel sind die AB-PBI-Systeme von J. Asensio, S. Borros und P. Gomez-Romero [29,104]. Die Synthese von AB-PBI ist einfacher als PBI, und die Molmasse von ABPBI ist viele höher als PBI. Die chemische Struktur von einer PBI Membran sowie das Derivat AB-PBI sind in der Folgenden Abbildung 5 dargestellt.

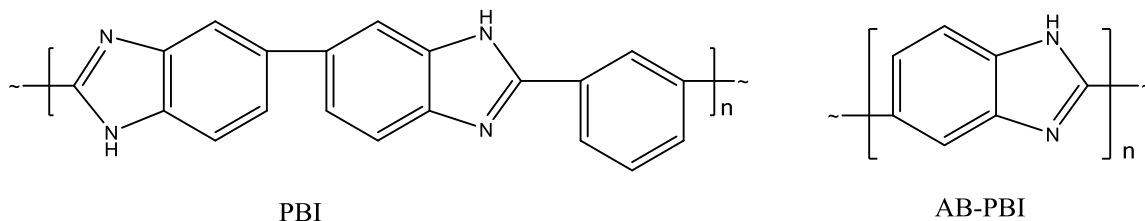


Abbildung 5: chemische Struktur von Poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) (PBI) und Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)

Am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal wurden alternative Polymerelektrolytmembranen für HT-PEM-BZ entwickelt [45,46,105-110]. Ein Beispiel sind die auf ETFE basierten Pfropfpolymer-Säure Membran Komposit [111-113]. Im Allgemeinen wird das Polymergerüstmaterial durch Bestrahlen aktiviert und anschließend mit basischen Monomer(en) gepfropft, da erwartet wurde, dass die Affinität der PA zu der Basizität der Membran direkt abhängig ist. Daher wurden beispielsweise 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol

und N-Vinylformamid in Pfropfpolymerisationen verwendet. Zusätzlich wurden Glycidylmethacrylat (GMA) und Butylacrylat (BA) sowie Acrylnitril (AN) auf ETFE gepfropft und anschließend wurden die Epoxygruppen des GMA aminiert. Einige der Systeme wurden in Brennstoffzellen getestet und gute Brennstoffzellenleistung wurde beobachtet [103,107].

### **2.2 Vanadium-Redox-Flow Batterie**

Die Redox-Flow Batterie bezeichnet einen wiederaufladbaren Flow-Akkumulator. Im Gegensatz zu normalen wiederaufladbaren Batterien könnte die Redox-Flow Batterie (RFB) prinzipiell als Mischform von sekundärer Batterie und Brennstoffzelle angesehen werden [114-117]. In der RFB finden Lade- und Entlade-Prozeduren statt. Bei der Batterie Lade-prozedur wird elektrische Energie zu chemischer Energie umgewandelt und in der Flüssigelektrolytlösung der vom Batterie-Zellstack getrennten Tanks gespeichert. Dieses Design ermöglicht das Dimensionieren der zwei Tanks für die entsprechenden verschiedenen Anwendungsbedürfnisse. Die Leistung und Energiekapazitäten der RFB können viel leichter und flexibler skaliert werden als bei traditionellen verschlossenen Batterien. Bei der Batterie Entlade-Prozedur wird die in der Flüssigelektrolytlösung gespeicherte chemische Energie direkt zur elektrischen Energie umgewandelt, im diesem Fall funktioniert die RFB ähnlich wie eine Brennstoffzelle. Die aktiven Materialien in der RFB sind die sogenannten Redox Paare in der Flüssigelektrolytlösung. Die meisten üblichen RFB-Typen sind Eisen-Chrom Flow Batterien, Zink-Brom Flow Batterien, Brom-Polysulfid Flow Batterien, Vanadium-Brom Flow Batterien, Hybrid Redox-Flow Batterien und Vanadium-Redox-Flow Batterien (VRFB) [4].

Die VRFB wurde von der M. Skyllas-Kazacos Gruppe an der Universität von New South Wales in den 1980er Jahren zuerst präsentiert [115,118]. Für die

VRFB sind zweiwertige und dreiwertige Vanadium-Ionen in der negativen Halbzelle und vierwertige sowie fünfwertige Vanadium-Ionen in der positiven Halbzelle die Redox Paare. Genau wie andere RFB zeigt die VRFB hohe Energieeffizienz, kurze Reaktionszeit, lange Lebensdauer und flexible Energiekapazität. Darüber hinaus, da die Redox Paare in den positiven und negativen Elektrolyten statt zweien nur ein elektroaktives Element Vanadium haben, wird das Problem in der VRFB mit der gegenseitigen Verunreinigung infolge von Quervermischung (English: Crossover) der positiven und negativen Elektrolyten durch die Membran vermindert. Das Funktionsprinzip der VRFB ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

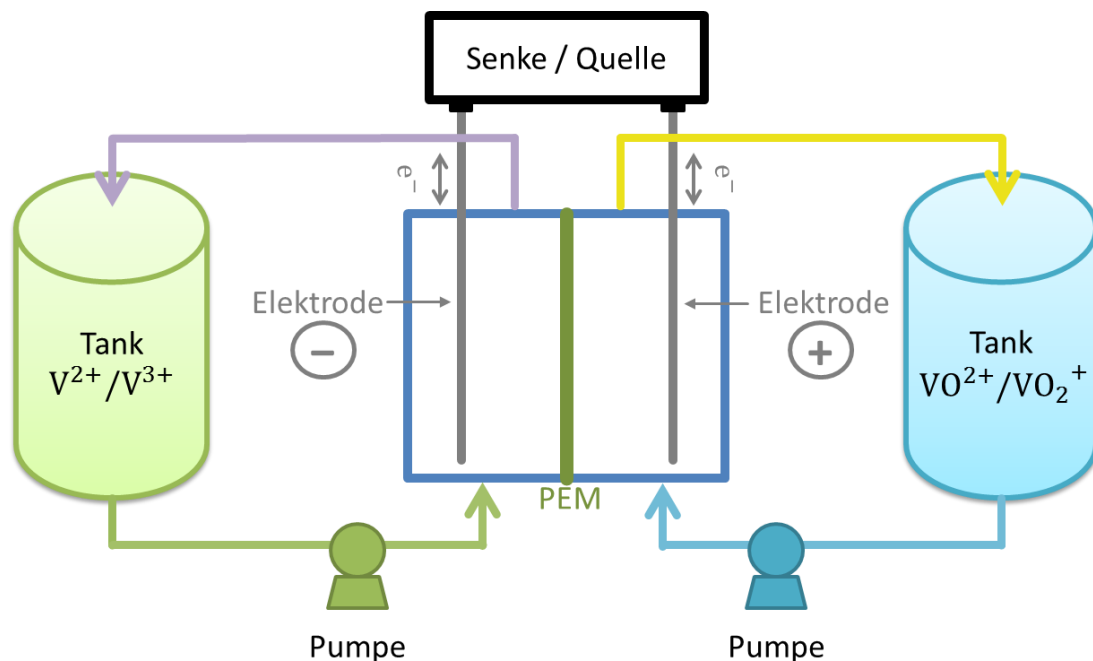
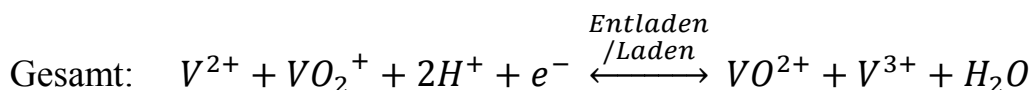
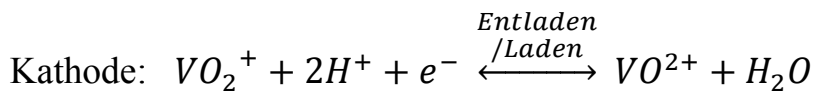


Abbildung 6: Funktionsprinzip der Vanadium-Redox-Flow Batterie

Eine VRFB besteht aus zwei Halbzellen, die positive Halbzelle und die negative Halbzelle. Die zwei Halbzellen werden durch eine Polymerelektrolytmembran voneinander getrennt. Zwei Tanks werden für die beiden Halbzellen bereitgestellt, um die energiespeichernde Flüssig-Elektrolyte-Lösung mit aktiven Spezies von Vanadium in verschiedenen Wertigkeitsstufen außerhalb der

Zelle zu lagern. Die Elektrolyte in der positiven Halbzelle enthält  $\text{VO}^{2+} / \text{VO}_2^+$  und in der negativen Halbzelle  $\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$ . Beim Entladungsvorgang wird  $\text{VO}^{2+}$  zum  $\text{VO}_2^+$  an der Kathode reduziert, und  $\text{V}^{2+}$  zum  $\text{V}^{3+}$  an der Anode oxidiert. Beim Ladungsvorgang laufen die Reaktionen umkehrt. Die Redox Paare werden in stärkere Säure, normalerweise Schwefelsäure, gelöst und die Protonen werden über die Polymerelektrolytmembran transportiert um die Ladung auszugleichen. Die Halbzellenreaktionen an den beiden Elektroden sowie die Gesamtreaktion sind in Gleichung 4 gezeigt.



Bisher sind weltweit bereits viele VRFB-Systeme im Einsatz. Beispielweise wurde ein VRFB-System erstmals in einem Solarhaus in Thailand verwendet [119-121]. Darüber hinaus wurde das weltweit erste mit VRFB betriebene Elektro-Golfmobil von Universität von Neusüdwaales hergestellt [122]. In den letzten Jahren werden über 20 Großmaßstabdemonstrationen in verschiedenen Ländern inklusiv Australien, Thailand, Japan, USA und China gebaut [117]. Im Jahr 1997 wurde ein Demonstrationsystem mit einer Ladungskapazität von 200 kW / 800 kWh in Japan installiert [123,124]. Im Jahr 2010 haben Huamin und Mitarbeiter ein VRFB System mit einer Gesamtleistung von 260 kW am Dalian Institut für chemische Physik und Rongke Power Co., Ltd in China eingerichtet [115,125]. Als ein aktuelles Beispiel hat die japanische Firma Sumitomo Electric Industries. Ltd. im Jahr 2012 ein System der Megawatt-Klasse zur Energie Erzeugung/Speicherung in Yokohama errichtet. Das System besteht aus einer Photovoltaik-Anlage mit 28 Einheiten (max.

Gesamtenergieerzeugungsleistung 200 kW) für erneuerbare Energieerzeugung und den größten RFB der Welt mit einer Kapazität von  $1 \text{ MW} \times 5 \text{ Stunden}$  für die Energiespeicherung [126].

### 2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist die am häufigsten verwendete und kostengünstige experimentelle Methode, um die frequenzabhängige Ionenleitfähigkeit eines Festkörpers zu untersuchen [127-133]. Mit der EIS kann man den Innenwiderstand der PEM, der ein entscheidender Parameter für die Brennstoffzellenleistung ist, direkt messen. Durch den Innenwiderstand wird die spezifische Leitfähigkeit der PEM berechnet, sie ist eine sehr entscheidende Zielgröße in dieser Arbeit. In Richtung dieser Zielgröße wird die NT-PEM entwickelt und optimiert.

Die Impedanz ( $Z$ ) wird auch Wechselstromwiderstand genannt, sie bezeichnet den elektrischen Gesamtwiderstand, kapazitiven Widerstand und induktiven Widerstand, in einem Wechselstromkreis. Im Gegensatz zum reinen ohmschen Widerstand im Gleichstromkreis ist die Impedanz im Wechselstromkreis von der Frequenz der anliegenden Spannung abhängig, sie ist als der Quotient aus komplexer Wechselspannung ( $U(t)$ ) und komplexem Wechselstrom ( $I(t)$ ) definiert (siehe Gl. 5). Die an der Kreisfrequenz ( $\omega$ ) angelegte Impedanz kann als Summe von Real- ( $Z'$ ) und Imaginärteil ( $Z''$ ) beschrieben werden (siehe Gl. 6), während der Realteil als ein phasengleicher Anteil und der Imaginärteil als ein phasenverschobener Anteil der Impedanz dargestellt werden kann.

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} \quad \text{Gl. 5}$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad i = \sqrt{-1} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Messergebnisse mit EIS in dieser Arbeit werden in einem Nyquist-Diagramm (auch Bode-Diagramm genannt) geplottet. Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz aufgetragen. Daraus wird der Gesamtwiderstand beim ersten Schnittpunkt der Kurve mit der X-Achse für den Fall  $\omega \rightarrow \infty$  ermittelt, Abbildung 7 zeigt das Nyquist-Diagramm der Impedanz.

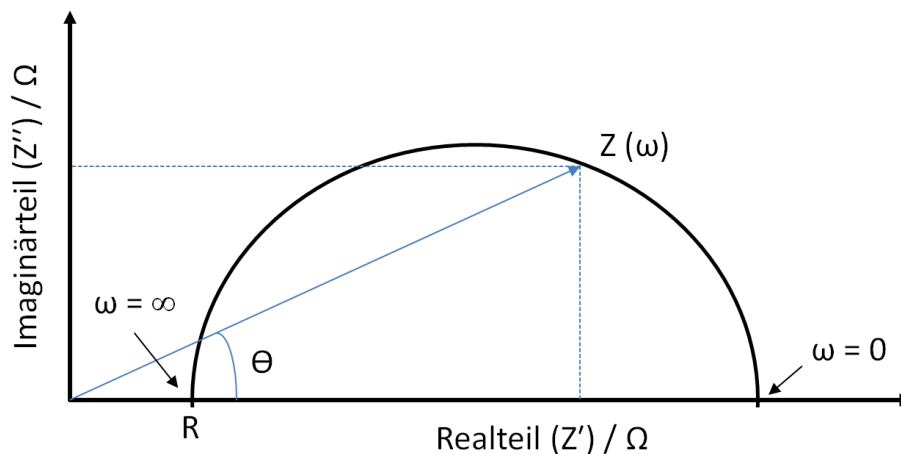


Abbildung 7: Nyquist-Diagramm der Impedanz

Mit dem durch EIS gemessenen Innenwiderstand wird die spezifische Ionenleitfähigkeit ( $\sigma$ ) der PEM nach Gleichung 7 berechnet.

$$\sigma = \frac{D_M}{A_m \cdot (R - R_0)} \quad \text{Gl. 7}$$

$D_M$ : Dicke der PEM

$A_m$ : Fläche der Elektrode

$R$ : Gesamtwiderstand

$R_0$ : Widerstand des Messgeräts

## 2.4 Strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation

### 2.4.1 Mechanismus der Pfropfpolymerisation

Das Pfropfpolymer ist ein verzweigtes Polymer, das aus einem linearen Rückgrat und chemisch gebundenen Seitenketten aus anderen Monomeren besteht. Die kammartige Struktur des Pfropfpolymers ist im Folgenden (Abbildung 8) schematisch zu sehen.

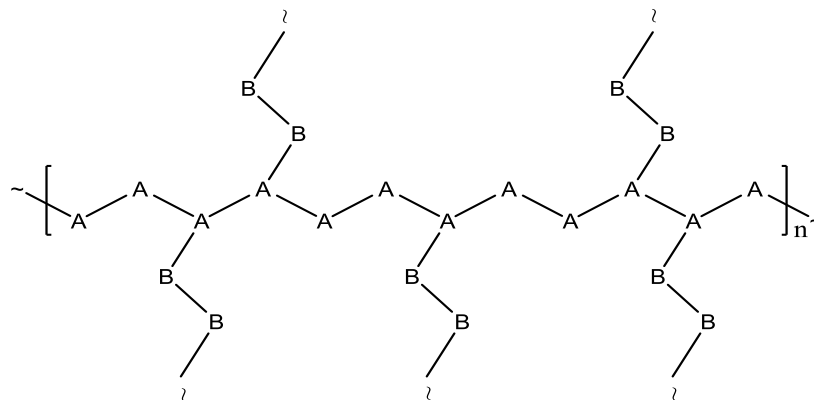


Abbildung 8: Das Pfropfpolymer mit einem Rückgrat (A) und chemisch gebundene Seitenketten (B)

Die Herstellung des Pfropfpolymer ist generell mit drei verschiedenen Verfahren möglich, dies sind “grafting through“, “grafting onto“ und “grafting from“.

#### “grafting through”

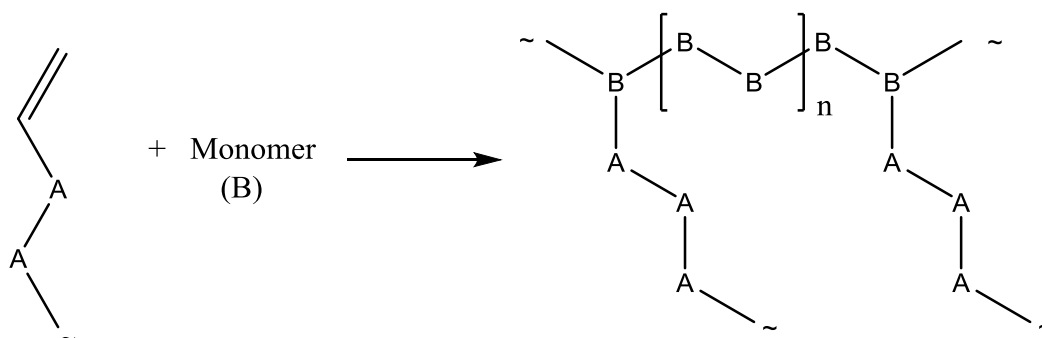


Abbildung 9: “grafting through” Verfahren der Pfropfpolymerisation

Beim “grafting through“ Verfahren werden ungesättigte, polymerisierbare Makromonomere mit einer langkettigen Struktur und Comonomere durch Verknüpfung der Doppelbindungen gemeinsam polymerisiert (siehe Abbildung 9). Diese Methode ist der einfachste Weg, um Pfropfpolymer mit gut definierten Seitenketten zu synthetisieren. Ein Nachteil für dieses Verfahren ist, dass die Zugänglichkeit der Makromonomere in den reaktionsaktiven Stellen des Pfropfpolymer sehr stark beschränkt ist.

### “grafting onto“

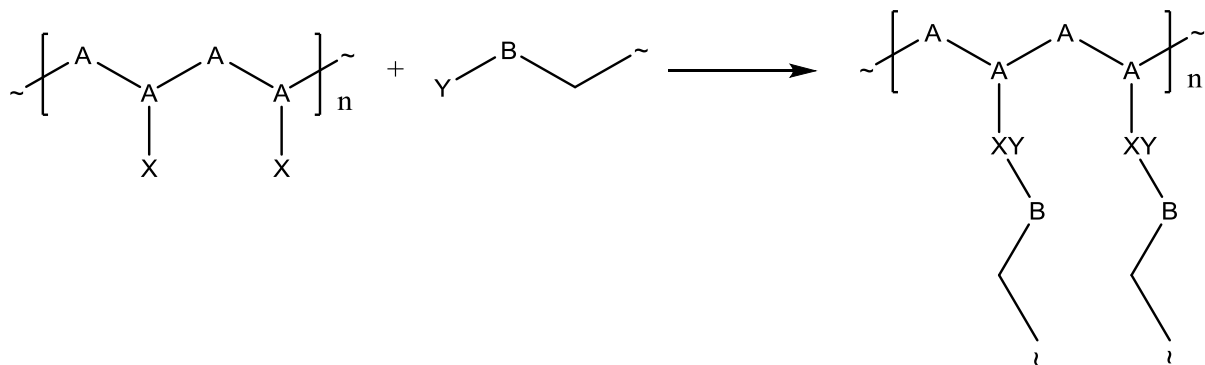


Abbildung 10: “grafting onto“ Verfahren der Pfropfpolymerisation

Bei “grafting onto“ Verfahren besitzen das Polymerrückgrad und die daran zu koppelnden langkettigen Makromoleküle bzw. die Seitenketten miteinander reaktionsfähige Reaktionszentren. Durch die Kupplungsreaktion werden die bereits vorhandenen Seitenketten mit einer der reaktionsfähigen Gruppe (Y) direkt an die aktiven Zentren (X) der Hauptkette verknüpft (siehe Abbildung 10). Diese Variante ist immer beliebter geworden mit dem Aufstieg der “Klick-Chemie“ [134]. Eine Voraussetzung für diese Methode ist, dass die aktiven Zentren im Rückgradpolymer erzeugt werden können.



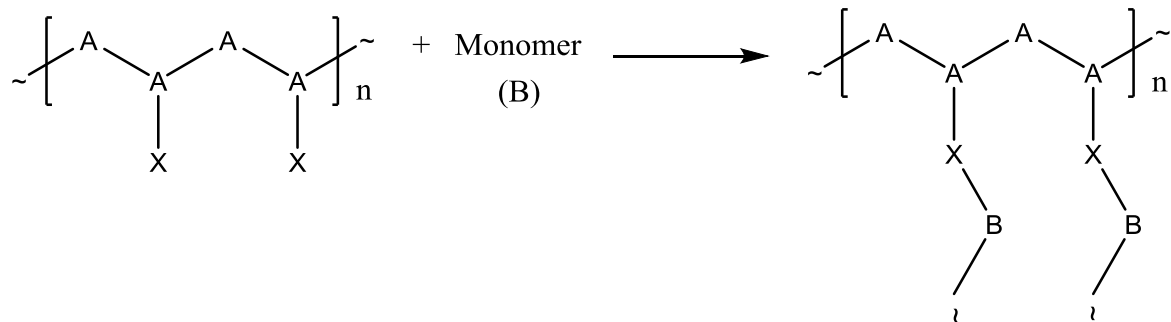
**“grafting from”**

Abbildung 11: “grafting from” Verfahren der Pfropfpolymerisation

Beim Verfahren “grafting from” wird ein bereits bestehendes Rückgradpolymer zuerst aktiviert, um die aktiven Zentren (X) wie z.B. Ionen oder Radikale innerhalb der Hauptketten zu erzeugen. Danach wachsen die entsprechenden Monomere an den aktiven Zentren auf (siehe Abbildung 11). In dieser Arbeit werden chemisch sehr stabile Polymere als Gerüstmaterialien verwendet, deshalb wird das Verfahren „grafting from“ genutzt. Es wird  $\beta$ -Strahlung verwendet, um die chemisch stabilen fluorierten Rückgradpolymerfolien zu aktivieren. Die Radikaldichte kann durch die Bestrahlungsdosis kontrolliert werden. Sie ist für die Anzahl der gepfropften Ketten entscheidend. Die kleinen Monomermoleküle, die eine relativ höhere Beweglichkeit als Makromonomere in der „grafting through“ Verfahren zeigen, werden einer nach dem anderen auf das Gerüstpolymer gepfropft, dadurch kann ein hoher Gewichtsanteil der Seitenkette zum Pfropfpolymer erreicht werden.

**2.4.2 Membran Bestrahlung**

In dieser Arbeit werden (per)fluorierte Membranen, z.B. Poly(Ethylen-*alt*-Tetrafluorethylen) (ETFE) oder Poly(Tetrafluorethylen-*co*-Hexafluorpropylen) (FEP), als Trägermaterialien zur Pfropfpolymerisation verwendet. Eine Voraussetzung für die Pfropfpolymerisation sind die aktiven Zentren an den Hauptketten. Die fluorierten Membranen sind chemisch sehr stabil, deswegen ist

die physikalische Aktivierung durch UV, Gamma- oder Beta (Elektronen) Bestrahlung eine effiziente Methode, um aktive Zentren innerhalb der Hauptkette zu generieren. In Abbildung 12 werden beispielsweise die Radikalbildung von ETFE Membran durch Beta-Strahlung dargestellt [135-139].

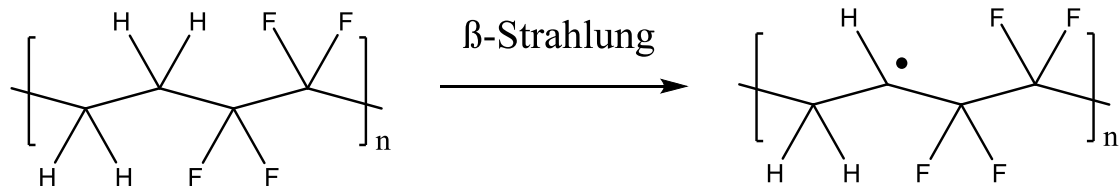


Abbildung 12: ETFE Membran Aktivierung mit Beta-Strahlung

In der Struktureinheit des ETFE sind insgesamt drei verschiedene Bindungen enthalten: C–C, C–H und C–F. Die molare Bindungsenthalpie der C–C Bindung ist deutlich niedriger als die der anderen zwei Bindungen, die zu einer bevorzugten Kettenspaltung führt. Gleichzeitig ist die Beweglichkeit der gespaltenen C–C Bindung sehr stark eingeschränkt [140], deswegen kombiniert die gesplattene C–C Bindung schnell wieder. Im Vergleich zur C–H Bindung hat die C–F Bindung eine höhere Bindungsenthalpie vom  $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , meistens werden Radikale durch die Spaltung von C–H Bindungen erzeugt. Die molare Bindungsenthalpie für die drei Bindungen bei  $25^\circ\text{C}$  ist in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: molare Bindungsenthalpie bei  $25^\circ\text{C}$  [141]

<b>Bindung</b>	<b>molare Bindungsenthalpie / <math>\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>
C–C	348
C–H	413
C–F	489

Die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation unterscheidet sich in zwei Verfahren, in-situ (Simultan) und ex-situ (Vorbestrahlung) Verfahren. Die in-situ Pfropfpolymerisation bezeichnet ein Bestrahlungsverfahren mit anwesendem Monomer. Beispielsweise haben Young–Chang Nho u.a. [142] Vinyltrimethoxysilan und 3-(Trimethoxyisyl)propylmethacrylat durch Gamma-

Strahlen induzierte Pffropfpolymerisation mit dem in-situ Verfahren auf ETFE gepfropft, um eine PEM herzustellen. In diesem Fall werden Radikale nicht nur auf den Gerüstmaterialien sondern manchmal auch in der Reaktionslösung erzeugt. Beim ex-situ Verfahren werden die Hauptketten vorbestrahlt, danach werden die Monomere an die aktivierten Hauptketten gepfropft. Zum Beispiel haben Lorenz Gubler u.a. [143] vom Paul Scherrer Institut in der Schweiz mit diesem Verfahren die PEM für die Brennstoffzelle synthetisiert. Zunächst haben Sie ETFE-Folien als Rückgratpolymer mit Elektronenstrahlung bestrahlt, dann werden die funktionalen Monomere wie z.B. Styrol oder GMA auf die aktivierte ETFE gepfropft. Zum Schluss, nach einer Sulfonierungsreaktion, werden die PEM hergestellt. In dieser Arbeit werden die strahlungsinduzierte Pffropfpolymerisationen mit dem ex-situ und "grafting from" Verfahren durchgeführt. Die Bestrahlung wird durch die Parameter Strahlungsdosis, Strahlungstemperatur und der Kristallinität der Trägermaterialien beeinflusst [137-139]. Mit dieser Methode wird die traditionelle Kasten Prozedur für Membranherstellung vermieden, dadurch wird die Membran einfacher hergestellt. Aufgrund der ETFE-Gerüstfolie gewinnt die gepfropfte Membran gute mechanische Stabilität. Die Nachteile dieser Verfahren sind die behinderte Zugänglichkeit der Radikale als aktive Zentren und das Risiko von Radikaleübertragung auf die Reaktionslösung.

### **2.5 Statistische Versuchsplanung**

Die statistische Versuchsplanung (English: Design of Experiments, DoE) ist eine universell geeignete Arbeitsmethode, die für die Entwicklung und Optimierung von Produkten und Prozessen einsetzbar ist [144,145]. In der Chemieindustrie und Laborarbeit kann das Verfahren für die Planung und statistische Auswertung von Experimenten verwendet werden [146-148]. Das Ziel der statistischen Versuchsplanung ist bei minimaler Anzahl von Versuchen möglichst viele

Zusammenhänge zwischen den Einflussfaktoren (Inputs) und Zielgrößen (Output) mit ausreichender Genauigkeit zu erfahren, um die experimentellen Kosten (Zeit, Arbeit, Gerät, Geld usw.) zu minimieren. Die DoE wird normalerweise schrittweise durchgeführt. Zuerst werden die Probleme und Zielgrößen gesammelt, dann werden die Einflußfaktoren auf die Zielgröße identifiziert. In diesem Schritt werden die wesentlichen und unwesentlichen Einflußfaktoren getrennt. Außerdem werden die Störgrößen festgestellt. Danach wird ein dafür geeigneter Versuchsplan aufgestellt. Nach der Durchführung der Versuche werden die Versuchsergebnisse ausgewertet, damit werden die Signifikanz und Wechselwirkungen von Einflussfaktoren bestimmt. Mit allen Informationen wird das statistische Modell aufgestellt. Nach Berichtigung des statistischen Modells wird entschieden, ob der Versuchsplan erweitert wird. Zum Schluss kommt die Schlussfolgerung der DoE. Die Durchführungsstrategie der DoE ist in Abbildung 13 demonstriert.

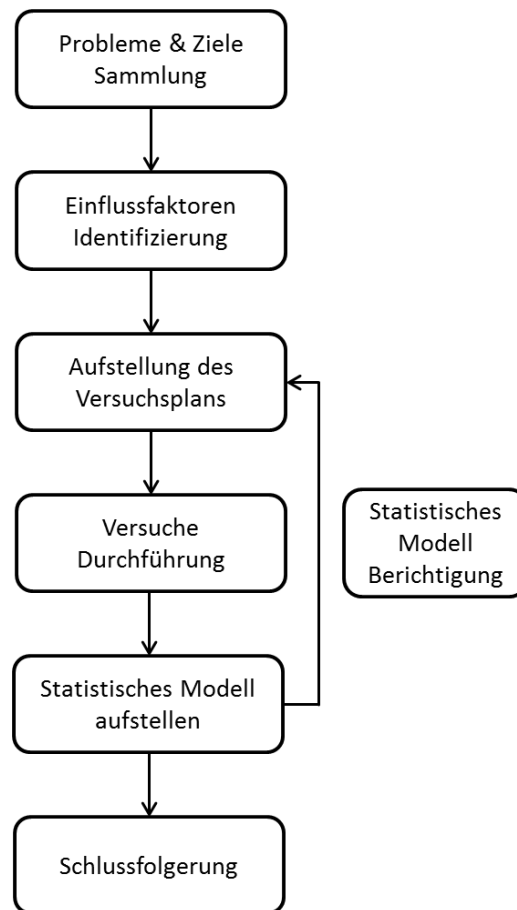


Abbildung 13: Durchführungsstrategie der DoE

Bei der Durchführung des Experiments werden die informativen Ereignisse durch Variation der Einflussfaktoren erzeugt, dadurch werden die wichtigsten Einflussgrößen gefunden, die für die mathematische Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Eingaben (Einflussfaktoren und Störgrößen) und Ausgaben (Zielgröße,  $Y$ ) wirksam sind. Das Prozessmodell ist in Abbildung 14 dargestellt.

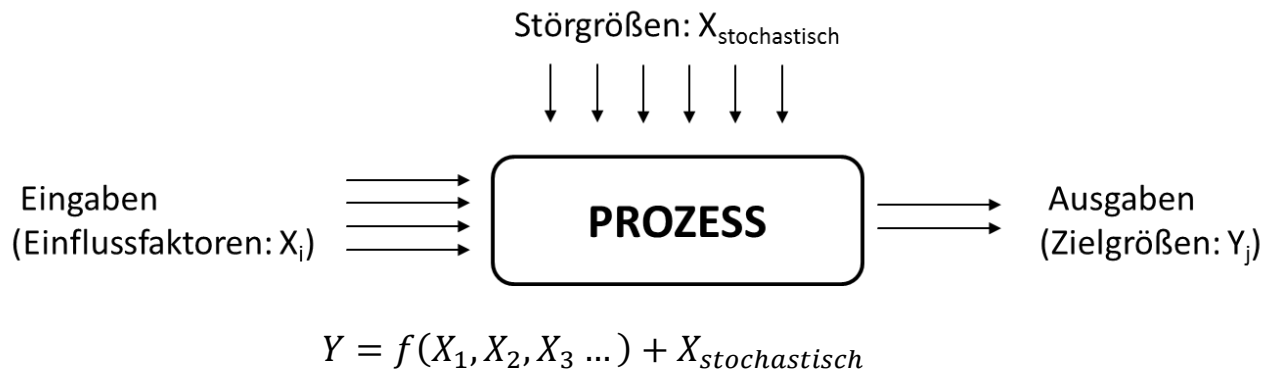


Abbildung 14: Darstellung des einfachen Prozessmodells

In der statistischen Versuchsplanung gibt es verschiedene Strategien zur Aufstellung der konkreten Versuchspläne. Die üblichsten Arten sind Faktorielle Versuchspläne (Box), Mischungspläne (Scheffé) und optimale Versuchspläne (Kiefer). Die faktoriellen Versuchspläne werden wiederum zu teilfaktoriellem Versuchsplan, vollfaktoriellem Versuchsplan und zentral zusammengesetztem Versuchsplan (English: Central Composite Design, CCD). In dieser Arbeit wird der zentral zusammengesetzte Versuchsplan verwendet, der auch als das wichtigste Design für Modelle 2. Ordnung bezeichnet wird. Der zusammengesetzte Versuchsplan besteht aus drei Teilen: der vollfaktoriellen Versuchsplan, die Axialpunkte mit den Koordinaten und der Zentralpunkt. Beispielweise ist im Folgenden (Abbildung 15) die Anordnung der Einzelversuche mit drei Einflussfaktoren von einem Zentral zusammengesetzten Versuchsplan illustriert.

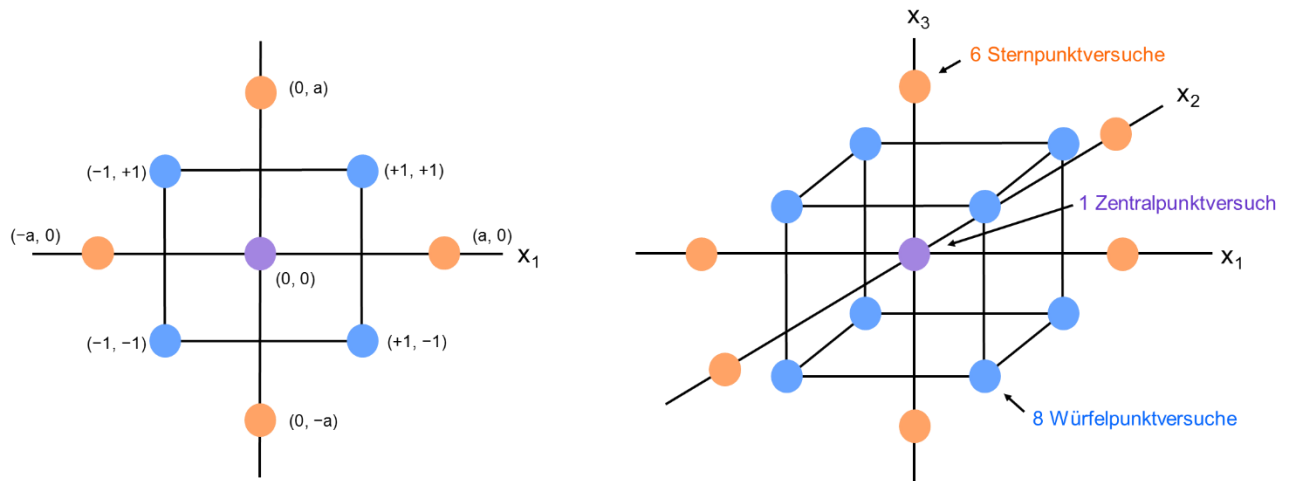


Abbildung 15: Anordnung der Einzelversuche mit drei Einflussfaktoren

Die Anzahl der Versuche beträgt dabei acht Würfelpunktversuche des vollfaktoriellen Versuchsplans, sechs Sternpunktversuche von den Axialpunkten und ein Zentralpunktversuch. Die Tabelle 2 zeigt eine Liste der Faktorstufenkombinationen für  $k = 3$  mit einer normierten Ausrichtung.

Tabelle 2: Liste der Faktorstufenkombinationen für  $k = 3$

	Einflussfaktoren			
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	8 Würfelpunktversuche
2	-1	-1	1	
3	-1	1	-1	
4	-1	1	1	
5	1	-1	-1	
6	1	-1	1	
7	1	1	-1	
8	1	1	1	
9	-a	0	0	6 Sternpunktversuche
10	a	0	0	
11	0	-a	0	
12	0	a	0	
13	0	0	-a	
14	0	0	a	
15	0	0	0	1 Zentralpunktversuch

Der Versuchsplan besteht aus drei Sphären: der Zentralpunkt ist die erste Sphäre, die acht Würfelpunkte bilden die zweite Sphäre mit einem Abstand von 1.73 zur ersten Sphäre, und die sechs Sternpunkte bilden die dritte Sphäre mit einem Abstand von 2 zum Zentralpunkt. Mit den 15 Versuchen kann man das Verhältnis zwischen den Einflussfaktoren (A, B, C) und der Zielgröße untersuchen, damit wird das statistische Modell aufgestellt.



### 3 Experimentelle Methoden

#### 3.1 Synthesestrategie

Im Wesentlichen wird die Herstellung der Polymerelektrolytmembranen in drei Schritten durchgeführt. Zuerst werden die stabilen Rückgratpolymere durch Elektronen-Bestrahlung ( $\beta$ -Strahlung) aktiviert. Danach werden für die Protonenleitung funktionalisierbare Monomere mit dem Rückgratpolymeren verknüpft. Zum Schluss werden die gepfropften Polymere funktionalisiert. Für NT-PEM werden die gepfropften Polymere durch polymeranaloge Reaktionen sulfoniert und für HT-PEM wurden die gepfropften Polymermembranen mit PA dotiert. Durch eine Veresterungsreaktion wird PA an der Hydroxylgruppe des gepfropften Monomers immobilisiert. Die Synthesewege der Nieder- oder Hoch-Temperatur Polymerelektrolytmembranen sind in Abbildung 16 schematisch dargestellt:

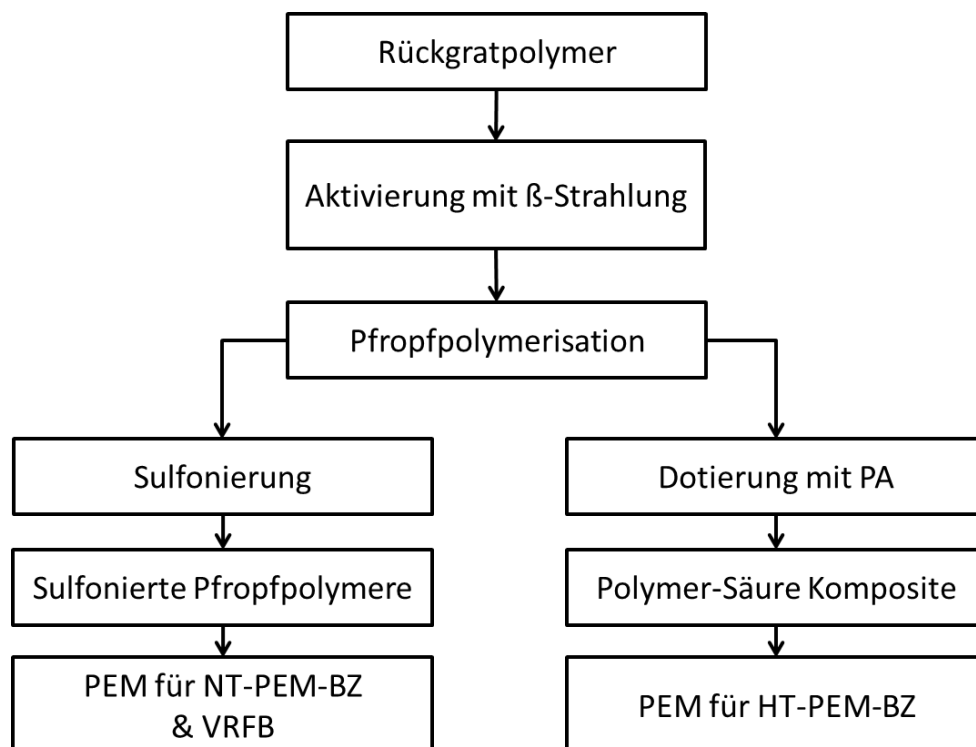


Abbildung 16: Übersicht der Synthesestrategie für NT- und HT-PEM

Im ersten Schritt werden die Arten des Rückgratpolymers, die Dicke der Rückgratpolymermembran und die Strahlungsdosis variiert. Die variierten Parameter sind für den Pfropfgrad (*PG*) und die mechanischen Eigenschaften der fertigen PEM entscheidend. Im zweiten Schritt werden die Comonomere, deren Molverhältnis und Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung variiert, und damit der *PG*, die Leitfähigkeit der fertigen PEM sowie die mechanischen Eigenschaften der PEM optimiert.

### 3.2 Membran und Polymer–Säure Komposit Herstellung

#### 3.2.1 Bestrahlung der Gerüstmembran

Zuerst wurden die zur strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation einzusetzenden Rückgratpolymer Membranen mit Aceton gereinigt und in Abschnitte mit den Abmaßen von  $10 \times 10$  cm geschnitten. Anschließend werden die einzelnen Membranstücke in Polyethylenschlauch eingeschweißt. Die fertigen Tüten wurden mit Klebeband doppelseitig zu Matten mit einer Gesamtfläche von ca.  $80 \times 80$  cm zusammengeklebt und im Tiefkühlschrank auf  $-30$  °C vorgekühlt. Der Elektronenstrahler ist 90 cm breit, deshalb vereinfachen die Matten die Durchführbarkeit und begünstigen die Homogenität des Bestrahls. Im Leibniz–Institut für Polymerforschung Dresden e.V. erfolgt die Elektronenbestrahlung (1.5 MeV, 4 mA) mit einem Elektronenbeschleuniger (ELV–2, Budker Institute für Nuklear Physik, BINP, Russland). Nach der Fixierung der Matten auf einem Transportband wurde die Bestrahlung in Luftatmosphäre bei Raumtemperatur in der Bestrahlungsanlage durchgeführt. Die Strahlungsdosis variiert von 50 bis 150 kGy ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), die mit der Geschwindigkeit des Transportbands und damit mit der Bestrahlungszeit kontrolliert wird. Direkt nach der Bestrahlung wurden die Membranen abgekühlt und im Dunkeln bei  $-30$  °C bis zur Verwendung gelagert, dadurch wird die Beweglichkeit der Polymerketten beziehungsweise die Rekombination der bei Bestrahlung

zerstörten chemischen Bindungen verringert. Das längste Zeitintervall zwischen der Bestrahlung und Pfropfpolymerisation beträgt 6 Monate.

### 3.2.2 Pfropfpolymerisation

Die Pfropfpolymerisation wurde in einem thermostatisierten doppelwandigen Glasreaktor mit Rückflusskühler und Stickstoffeinleitrohr durchgeführt. Die kleinen und großen Reaktoren haben einen Innenvolumen jeweils von 100 mL und 500 mL. Zuerst wurden die Monomere und das Lösungsmittel in den Reaktor gefüllt und die Temperatur wurde mittels eines Thermostats auf 60 °C gebracht. Anschließend wurde die Reaktionslösung 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Zuletzt wurden die mit Elektronenstrahlung aktivierten Rückgratpolymermembranen in den Reaktor gegeben. Bei der Pfropfpolymerisation wurde weiterhin kontinuierlich Stickstoff eingeleitet, um den Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen und die Reaktionslösung gut zu mischen. Die Reaktion wurde unter Variation der Reaktionszeit durchgeführt. Der Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 17 illustriert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die gepfropften Membranen aus dem Reaktor entnommen und in einem entsprechenden Lösungsmittel für 12 Stunden extrahiert, um noch anhaftendes Reaktionsgemisch zu entfernen. Für die weitere Sulfonierungsreaktion wurden die Membranen im Wasser gelagert. Für die PA-Dotierung oder *PG* gravimetrische Bestimmung wurden die Membranen im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.



Abbildung 17: Reaktor zur Pfropfpolymerisation mit 100 mL Innenvolumen (links) und 500 mL Innenvolumen (rechts)

Die Bestimmung des Pfropfgrads erfolgt mit folgender Gleichung 8:

$$PG(\text{Gew. \%}) = \frac{m_p - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Gl. 8}$$

$m_0$  : Gewicht der Rückgratpolymermembran [g]

$m_p$  : Gewicht der gepfropften Membran [g]

#### 3.2.3 Radikalische Lösungspolymerisation im Heizblock

Die radikalische Lösungspolymerisation von HEMA und AA wurde in Ampullen mit variierter Monomerzusammensetzung im Ansatz und Reaktionszeit durchgeführt. Zuerst werden  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  AIBN als Initiator und 80 Vol. % destilliertes Wasser als Lösungsmittel in eine Ampulle gegeben. Danach wurden 20 Vol. % Monomer von HEMA und AA zugegeben. Der HEMA Gehalt im Ansatz wurde von 0 bis 1 in Intervallen von 0.1 variiert. Das gesamte Volumen

der Reaktionslösung beträgt 5 mL. Nach der Zugabe der Substanzen wurde die Mischung mit Stickstoff für 5 Minuten gespült. Dann wurden die Ampullen im Heizblock auf 60 °C aufgeheizt. Der Heizblock stand auf einer Schüttelplatte, die während der Reaktion mit 100 Umdrehungen pro Minute betrieben wurde. Die Reaktionszeiten wurden wie folgt variiert: 10, 13, 16, 19, 22, 25, 30, 40, 60, 90 und 120 Minuten. Zuletzt wurde das Polymer in Toluol ausgefällt und über Fritten abgesaugt. Nach der Trocknung wurde der Umsatz gravimetrisch und die Zusammensetzung über die Fox–Gleichung bestimmt.

### 3.2.4 Polymeranaloge Umsetzung

#### *Sulfonierung der Epoxidgruppe des GMA*

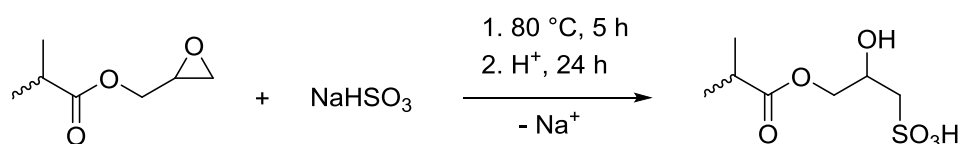


Abbildung 18: Reaktionsmechanismus zur Sulfonierung der Epoxidgruppe

Zur Sulfonierung der Epoxidgruppe des GMA wurde die gefropfte Membran in einer Sulfonierungslösung 5 h bei 80 °C umgesetzt. Die Sulfonierungslösung besteht aus einem Gemisch von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaHSO}_3$  / 2-Propanol / Wasser im Verhältnis von 10/ 3/ 10/ 77 Gew. % [149]. Die Reinigung der sulfonierten Membran erfolgt durch Waschen mit entionisiertem Wasser. Anschließend wurde die sulfonierte Membran zur Reprotonierung in  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  wässrige HCl Lösung für mindestens 24 h gegeben. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 18 dargestellt.

### Sulfonierung der Hydroxylgruppe von HEMA

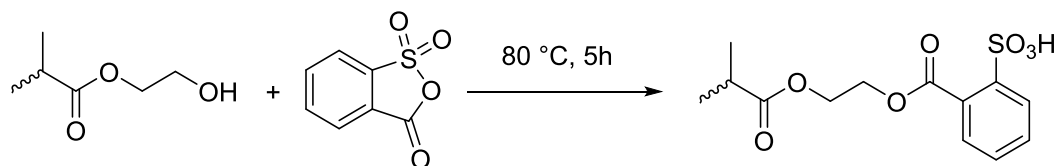


Abbildung 19: Reaktionsmechanismus zur Sulfonierung der Hydroxylgruppe

Die Membran wird in einer  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Sulfobenzoesäureanhydridlösung in DMF als Lösungsmittel bei  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  über einer Reaktionszeit von 5 h erhitzt [149]. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 19 schematisch zu sehen. Zur Reinigung wurde die Membran mit entionisiertem Wasser mehrfach gewaschen.

### Aminierung der Epoxidgruppe des GMA

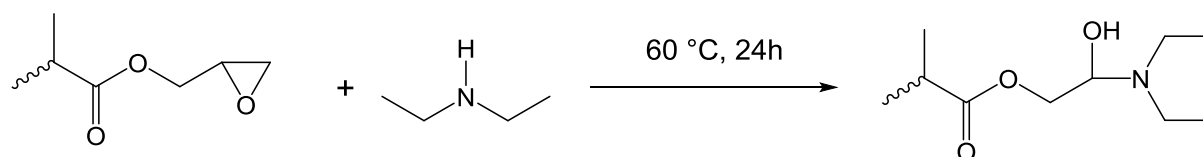


Abbildung 20: Reaktionsmechanismus zur Aminierung der Epoxidgruppe des GMA

Die Umsetzung der Epoxidgruppen des GMA erfolgte durch eine nukleophile Ringöffnungsreaktion mit Diethylamin (DEA). Den Reaktionsmechanismus zeigt Abbildung 20. Die Lösung für die Aminierungsreaktion bestand aus 50 Vol. % Diethylamin und 50 Vol. % THF. Die Reaktion wurde 24 Stunden bei  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rückfluss durchgeführt. Nach der Umsetzung wurden die umgesetzten Pfropfpolymermembranen mit THF gewaschen. Danach wurden die Membranen im Trockenschrank unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Der Umsetzungsgrad beträgt fast 100 % [108]. Anschließend wurde der Stickstoffgehalt dieser Membranen in der Elementaranalyse (EA) analysiert. Damit ist es möglich, den GMA-Gehalt in der Membran zu bestimmen.

### 3.2.5 Dotierung mit Phosphorsäure

Die gefropften Polymermembranen wurden mit Phosphorsäure Zur Herstellung der Polymer–Säure Komposit für HT–PEM–BZ dotiert, die als Protonenleiter fungiert. Zur Dotierung der gefropften Membranen wurden die gefropften Membranen in konzentrierte Phosphorsäure (85 Gew. %) bei 100 °C für 30 Minuten gegeben. Dann wurde die Oberfläche der dotierten Membranen mit saugfähigem Papier abgetupft, um die überschüssige Phosphorsäure zu entfernen. Eine entscheidende Größe für die Quantifizierung der Dotierung ist der Dotierlevel (*DL*), welcher die Phosphorsäureaufnahmefähigkeit per Gewichtseinheit der gefropften Membran definiert. Der *DL* berechnet sich gravimetrisch nach Gleichung 9.

$$DL(\text{Gew. \%}) = \frac{m_d - m_p}{m_p} \times 100 \quad \text{Gl. 9}$$

$m_d$  : Gewicht der dotierten Membran [g]

$m_p$  : Gewicht der gefropften Membran [g]

Aus dem *PG* (Gl. 8) und dem *DL* (Gl. 9) lässt sich der Rückgratpolymer–Gehalt der fertigen Polymer–Säure Komposit berechnen (Gl. 10):

$$X_{\text{Rückgrat}} = \frac{m_0}{m_d} \times 100 \quad \text{Gl. 10}$$

Die Funktionsdichten der Phosphorsäure ( $\rho_{\text{PA}}$ ) und des Pfropfpolymer ( $\rho_{\text{P}}$ ) zur Bestimmung der molaren Größen in Mol per Gramm Membran für jeweils Phosphorsäure und Pfropfpolymer geben Gleichung 11 und 12 an.

$$\rho_{\text{PA}}[\text{mol PA} / \text{g Membran}] = \frac{m_d - m_p}{M_{\text{PA}}} \cdot \frac{1}{m_d} \quad \text{Gl. 11}$$

$$\rho_{\text{P}}[\text{mol Pfropfpolymer} / \text{g Membran}] = \frac{m_p - m_0}{M_{\text{P}}} \cdot \frac{1}{m_d} \quad \text{Gl. 12}$$

$M_{\text{PA}}$  : Molmasse PA

$M_p$  : Molmasse Polymer bzw. Molmasse bei Copolymer

### 3.3 Analytische Methoden

#### 3.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wurde die Dynamische Differenzkalorimetrie mit einem Gerät TA 800 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Messung erfolgt in einer Messzelle der DSC 820 in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C mit einer Aufheizrate von 20 °C·min<sup>-1</sup> und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Flussrate von 50 mL·min<sup>-1</sup>. Jede Probe wurde zweimal aufgeheizt, die Glasübergangstemperatur wurde aus dem zweiten Erwärmungszyklus abgeleitet. Mit den Glasübergangstemperaturen ist es möglich, die Copolymerzusammensetzung nach der Fox-Gleichung (Gl. 13) zu berechnen.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g,1}} + \frac{W_2}{T_{g,2}} \quad \text{Gl. 13}$$

$W_1$ : Gewichtsanteil des Comonomers 1 [g]

$W_2$ : Gewichtsanteil des Comonomers 2 [g]

$T_{g,1}$ : Glasübergangstemperatur des Homopolymers 1 [°C]

$T_{g,2}$ : Glasübergangstemperatur des Homopolymers 2 [°C]

$T_g$ : Glasübergangstemperatur des Copolymers [°C]

#### 3.3.2 Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse wurde mit einem Vario-EL Gerät der Firma Elementar Analysesysteme GmbH durchgeführt, Hierzu wurden die Gewichtsgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in der Probe bestimmt.



### 3.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Bestimmung des thermischen Abbauverhaltens der Polymere erfolgte mit Hilfe des Messgeräts TGA 850 der Firma METTLER TOLEDO. Die dynamischen Messungen wurden in einem Tiegel (Alu-Oxid-Tiegel 70  $\mu\text{l}$ ) mit einer konstanten Stickstoffflussrate von  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und konstanter Heizrate von  $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

### 3.3.4 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die FTIR Messung wurde mit einem FTIR-Spektrometer FTS 7000 der Firma BIO-RAD unter Helium-Atmosphäre mit 64 Scans pro Sekunde durchgeführt. Die FTIR-Spektren wurden im Wellenbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  berechnet.

### 3.3.5 Bestimmung der Wasseraufnahme (WA)

Zur Bestimmung der *WA* wurde die Membran jeweils in nassem ( $W_n$ ) und trockenem ( $W_t$ ) Zustand gewogen. Die Berechnung erfolgt mit der Gleichung 14.

$$WA(\text{Gew. \%}) = \frac{W_n - W_t}{W_t} \times 100 \quad \text{Gl. 14}$$

### 3.3.6 Zug-Dehnungsmessungen

Mit den Zug-Dehnungsmessungen wurden die mechanischen Eigenschaften der Polymermembran untersucht. Die Bruchdehnung und das E-Modul wurden mit einer Prüfmaschine Zwick Z2.5/TN1S (Zwick Roell AG) und der Analysesoftware testXpert 6.0 charakterisiert. Die Messungen wurden mit Streifen der Proben von 80 mm Länge und 5 mm Breite und nach dem Einspannen mit einer resultierenden effektiven Dimension von  $50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  bei einer Zuggeschwindigkeit von  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 3.3.7 Ionenaustauschkapazität (IEC)

Die Ionenaustauschkapazität der sulfonierten Membranen wurde durch eine Säure–Base–Titration bestimmt. Ein Stück trockene Membran mit einer Fläche von ca. 5 cm<sup>2</sup> wurde gewogen und dann in 100 ml 0.01 N NaOH Lösung für 24 h eingelegt, simultan wurde eine Blindprobe gleichen Volumens der NaOH Lösung bereitgestellt. Anschließend wurde 10 ml der NaOH Lösung gegen 0.01 N HCl Lösung mit Taschiro–Indikator mindestens dreimal titriert. Zur Berechnung der Ionenaustauschkapazitäten wird die folgende Gleichung (Gl. 15) verwendet.

$$ICE(mm\text{ol} \cdot g^{-1}) = \frac{V_B - V_P}{m_P} \cdot 0.01 \cdot 10 \quad \text{Gl. 15}$$

V<sub>B</sub>: Verbrauch an HCl der Blindprobe [ml]

V<sub>P</sub>: Verbrauch an HCl der Probe [ml]

m<sub>P</sub>: Gewicht der Membranprobe [g]

### 3.3.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Protonenleitfähigkeit der PEM wurde mit Hilfe eines Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) Messgeräts IviumStat (Ivium Technologies) ermittelt. Zur Vorbereitung der Messzelle wurde die Membran zwischen zwei Edelstahlelektroden und zwei Gasdiffusionselektroden (GDE, AvCarb™ 1071 HCB, Ballard Material Products Inc.) mit einem definierten Drehmoment von 0.5 Nm eingespannt. Die Messungen wurden in einem Wasserbad bei Temperaturen zwischen 30 °C und 80 °C im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 10 Hz und einer angelegten Amplitude von 50 mV durchgeführt. Die Temperaturerhöhung erfolgte in 10 °C Schritten. Nach dem Erreichen der eingestellten Temperatur wurde die Membran 4 Mal im Abstand von 10 min gemessen. Der EIS Prüfstand ist in Abbildung 21 dargestellt:

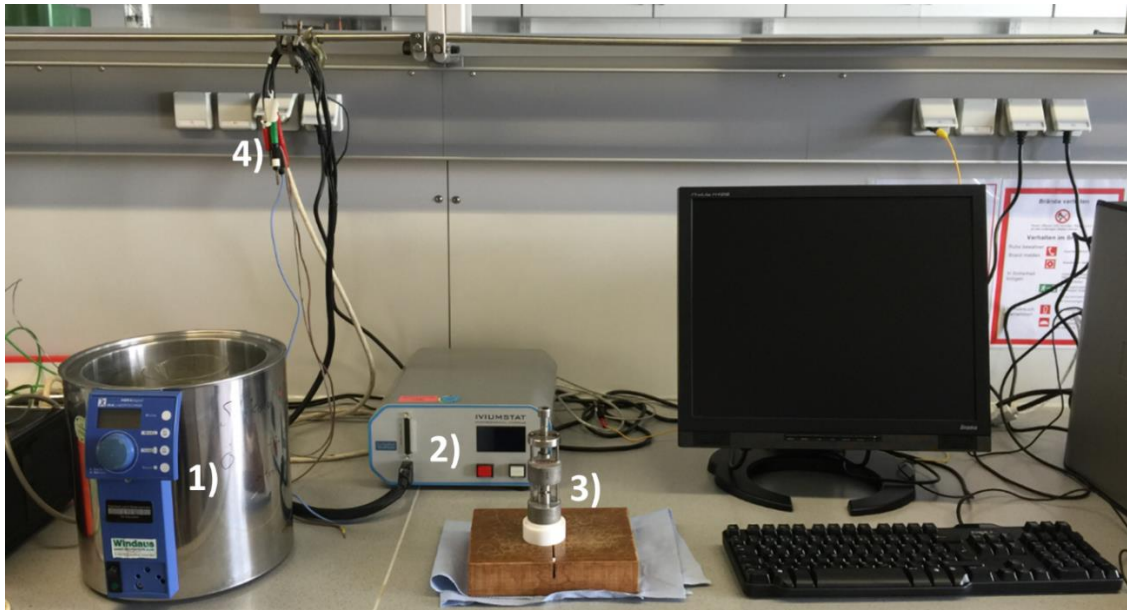


Abbildung 21: EIS Prüfstand: 1) Wasserbad als Temperaturregler, 2) IviumStat Messgerät, 3) Messzelle, 4) Verbindungskabel zwischen Messzelle und EIS Messgerät

Der Innenwiderstand des Messgeräts beträgt  $588 \text{ m}\Omega$  [105], nach Gleichung 16 lässt sich die spezifische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) berechnen:

$$\sigma(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{d_M}{A \cdot (R - R_0)} \quad \text{Gl. 16}$$

$d_M$ : Dicke der Membran [cm]

$A$ : Fläche der Elektrode [ $\text{cm}^2$ ]

$R$ : Widerstand bei Phasenverschiebung Null [ $\text{m}\Omega$ ]

$R_0$ : Widerstand des Messgeräts [ $\text{m}\Omega$ ]

### 3.3.9 Brennstoffzellenmessungen

Die zentrale Komponente der Brennstoffzelle ist die Membran Elektroden Einheit, die aus einer PEM, zwei mit Katalysator beschichteten Gasdiffusionselektroden (GDE) und zwei zur Fixierung des Aufbaus verwendeten Kapton<sup>®</sup> (DuPont) Folien besteht. Die Brennstoffzellenmessung

erfolgt in einer 25 cm<sup>2</sup> Einzelzelle (Baltic Fuel Cell). Als Anode und Kathode werden zwei ELAT<sup>®</sup>-Elektroden (HT251EWSI, BASF Fuel Cell, Inc.) mit 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> Pt-Beladung verwendet. Die Dimension der Elektroden und der Bipolarplatten der Brennstoffzelle ist 5 × 5 cm. Zur Einpassung in die Kapton-Rahmen wird die PEM auf 6 × 6 cm zu geschnitten. Um eine gute Kontaktierung zwischen MEA und den Bipolarplatten zu erreichen, wurden zusätzlich zwei Gasdiffusionsschichten (GDL, Freudenberg H2315 I3 C1) in die Brennstoffzelle eingelegt. Der Aufbau der MEA ist in Abbildung 22 dargestellt:

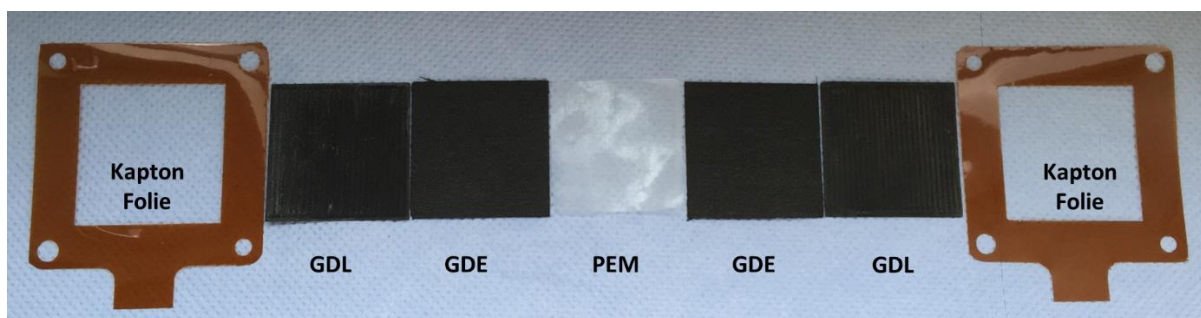


Abbildung 22: Aufbau der MEA

Dann wird die MEA in die Einzelzelle eingebaut (Abbildung 23).

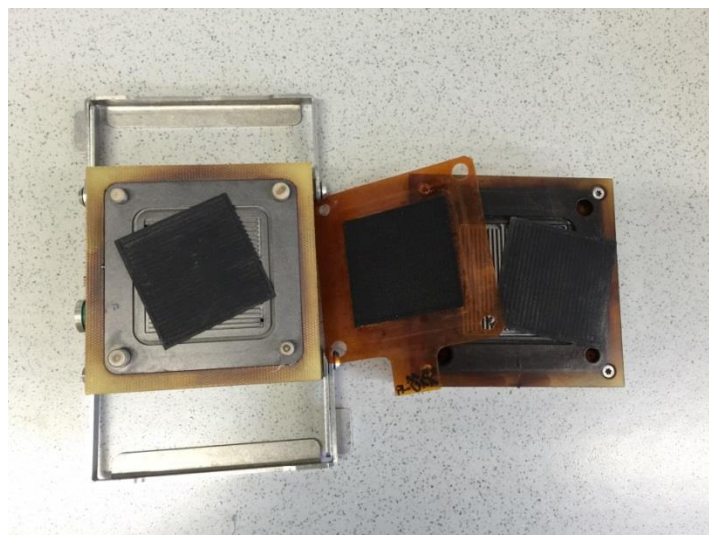


Abbildung 23: Aufbau der Einzelzelle

Für den experimentellen Test wurde die Einzelzelle in einem Brennstoffzellen-Prüfstand (Baltic FuelCells) eingebaut (Abbildung 24). Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C ohne Befeuchtung für NT-PEM-BZ und in einem Temperaturbereich von 110 °C bis 160 °C für das Polymer-Säure-Komposit in der HT-PEM-BZ und mit einem stöchiometrischen Gasüberschuss-Verhältnis ( $\lambda_{\text{H}_2, \text{Anode}} = 1.1$ ,  $\lambda_{\text{O}_2, \text{Kathode}} = 1.1$ ) durchgeführt. Zur Steuerung des Volumenstroms von Wasserstoff und Sauerstoff wurde ein Rotameter (Fischer & Porter) benutzt. Der Anpressdruck der Zelle beträgt 3.8 bar. Für die Regelung der angelegten Stromdichte und Spannung wurde eine Elektrochemische Last (Höcherl & Hackl) verwendet.

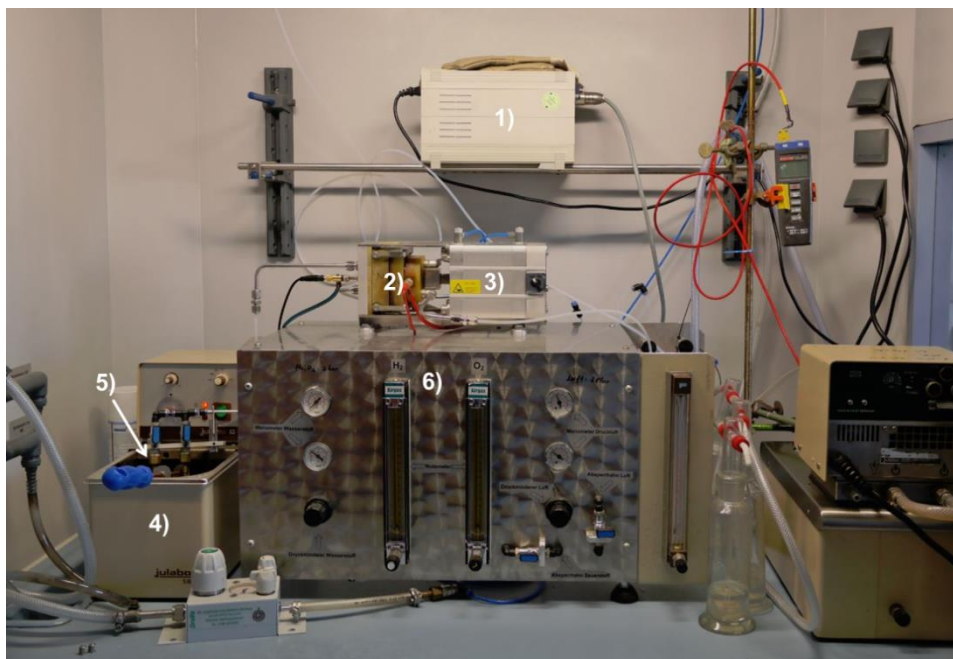


Abbildung 24: Brennstoffzellenmessanlage: 1) Temperaturregler 2) Einzelzelle 3) Prüfstand (baltic FuelCells GmbH), 4) Wasserbad für Temperierung des Metallhydridspeichers 5) Metallhydridspeicher, 6) Rotameter (Fischer & Porter)

Für die Brennstoffzellenmessungen wurde die Zelle zuerst im stabilen Zustand konditioniert. Deshalb wurde eine einstündige Dauermessung mit 0.1 V und variabler Stromdichte durchgeführt. Danach ist die PEM im Allgemeinen stabil.

Dann wurden Polarisationskurven im Stromdichtebereich von  $480 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bis  $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufgenommen, damit werden die Widerstände der PEM im Ohm'schen Bereich bestimmt. Für die Untersuchung der Leistungsdichte und Leistungsstabilität wurden Dauermessungen durchgeführt. In der Regel werden zwei Dauermessungen von 1 h und 6 h bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  durchgeführt, damit wird die Leistung an diesem Betriebspunkt bestimmt.

#### **3.3.10 VRFB**

Die VRFB Messungen wurden am EFZN von Dr. Antonio Rodolfo dos durchgeführt [150]. Zur VRFB Charakterisierung wurde die PEM in einer Einzelzelle getestet. Die PEM wird zwischen Kohlefilzen (GFD5 EA-SGL Carbon) mit einer Dicke von 5 mm und einer effektiven Fläche von  $28 \text{ cm}^2$  gelegt. An beiden Seiten werden Bipolarplatten Graphit-Polymer-Compounds (PPG86-Eisenhuth) mit 1.5 mm Dicke als Stromkollektoren assembliert. Zum Schluss wird die PEM in Kupfer Platten mit Polyethylenrahmen und Gummi-dichtung zur Zelle zusammengebaut. Die Konfiguration der Messzelle des EFZN ist in Abbildung 25 illustriert.

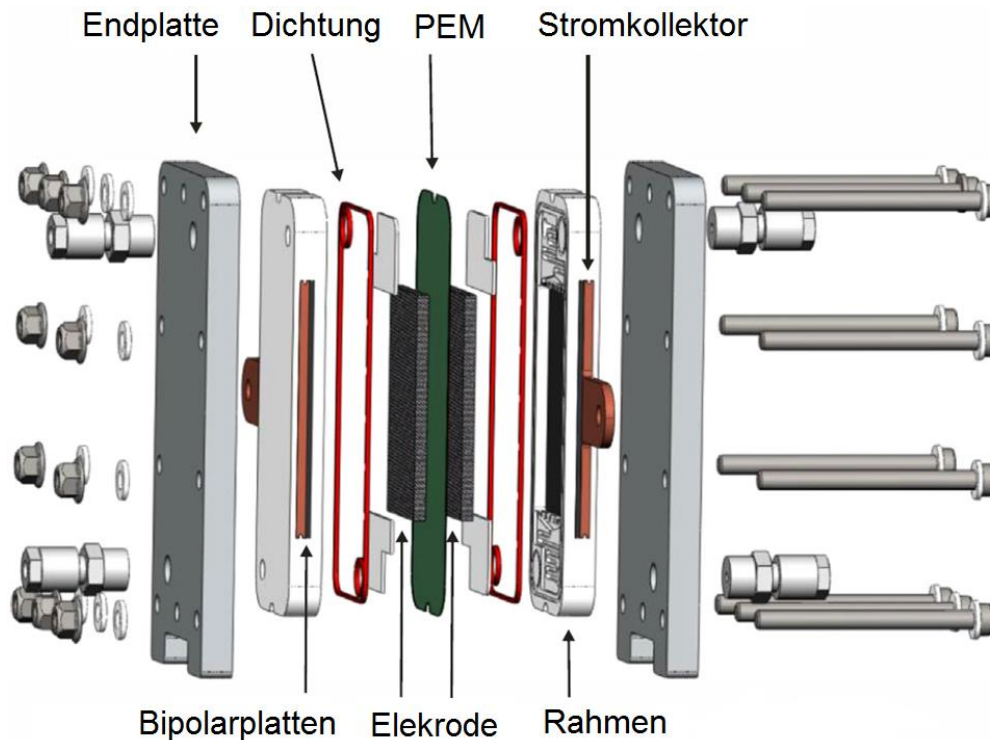


Abbildung 25: VRFB Konfiguration [151]

Zunächst wird eine Elektrolyt Lösung mit 0.16 Mol  $\text{VO}^{2+}$  und 0.16 Mol  $\text{V}^{3+}$  in 150 mL  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Schwefelsäure Lösung (GfE Metalle und Materialien GmbH) durch die beiden Elektroden gepumpt. Dann wird der Einzelzellentest mit einem Evaluator C50 Redox-Flow Prüfstand (FuelCon AG) durchgeführt. Die Laden/Entladen Zyklen werden in einem Spannungsbereich von 0.6 bis 1.8 V mit einem konstanten Ladestrom von  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufgenommen.

Die prozentualen Effizienzen werden mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Coulomb} - \text{Effiziente} [\%] = \frac{\text{Entladungskapazität (Ah)}}{\text{Ladungskapazität (Ah)}} \quad \text{Gl. 17}$$

$$\text{Spannung} - \text{Effiziente} [\%] = \frac{\text{durchschnittliche Entladungsspannung (V)}}{\text{durchschnittliche Ladungsspannung (V)}} \quad \text{Gl. 18}$$

$$\text{Energie} - \text{Effiziente} [\%] = \frac{\text{Entladungsenergie (Wh)}}{\text{Ladungsenergie (Wh)}} \quad \text{Gl. 19}$$

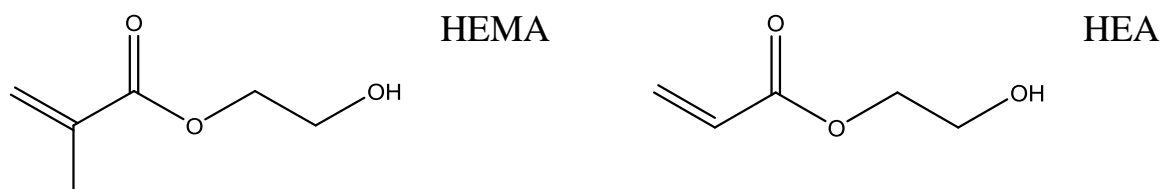


Bei den Messungen der Polarisationskurve beginnt die Messung mit einem aufgeladenen Batteriezustand, in diesem Fall zeigt die VRFB einen 100 %igen Ladezustand (English: State of Charge, SOC) und eine offene Zellspannung von 1.65 V. Der Vanadium-Elektrolyt wird mit einer Fließrate von  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  bei Raumtemperatur durch die Anode und Kathode gepumpt. Nach jeweils 10 Sekunden wird die Stromdichte in Schritten von  $28.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bis auf eine Spannung von 0.2 V zurückgeht. Die gemessene Spannung ist der Mittelwert der Spannung während dieser Zeit. Mit den gemessenen Werten der Spannung und der variierten Stromdichte kann eine Polarisationskurve erhalten werden. Mit dem Volumengehaltunterschied von Katholyt und Anolyt kann man den Crossovereffekt von Vanadium-Ionen und Wassertransport charakterisieren.

## 3.4 Verwendete Chemikalien und Materialien

### 3.4.1 Monomere und Lösungsmittel

2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, 97 %,  $\leq 250$  ppm Hydrochinon-Monomethylether (MEHQ) als Inhibitor, Aldrich), Hydroxyethylacrylat (HEA, 96 %, 200–650 ppm MEHQ als Inhibitor, Aldrich), Acrylsäure (AA, 99 %, 200 ppm MEHQ als Inhibitor, Aldrich) wurden mit Inhibitor Removers (Aldrich) gereinigt. Glycidylmethacrylat (GMA, 96 %, 100 ppm MEHQ als Inhibitor, Aldrich) wurde mit Vakuumdestillation (1–2 mbar,  $65^\circ \text{C}$ ) gereinigt. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 26 dargestellt.





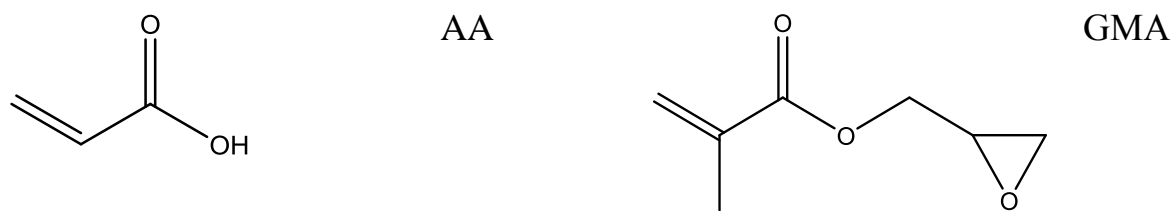
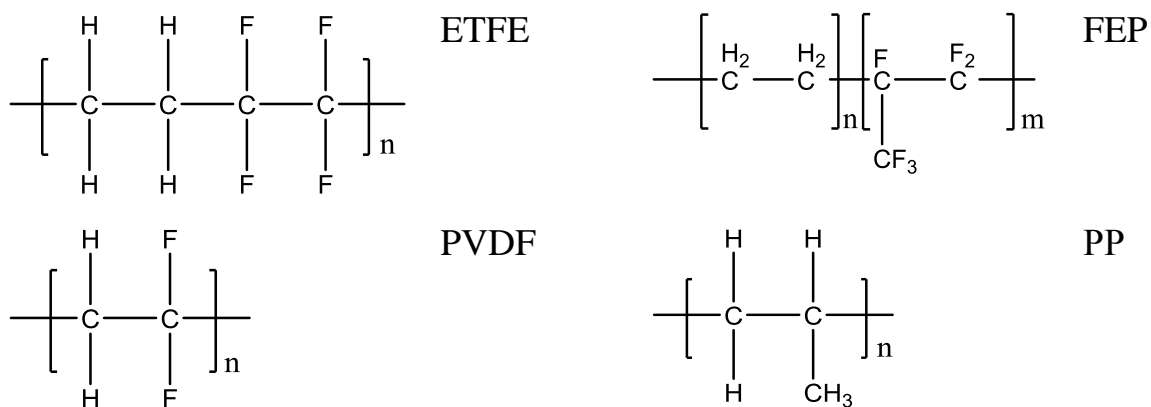


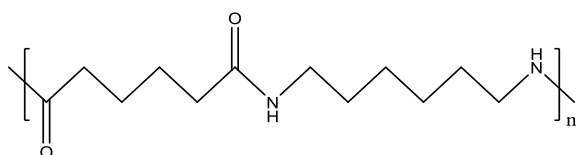
Abbildung 26: verwendete Monomere

Als Lösungsmittel wurden bidestilliertes Wasser (Lieferant: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU-Clausthal), Dimethylformamid ( $\geq 99.5\%$ , Merck), Tetrahydrofuran (p.A, Merck), Methanol ( $\geq 99.8\%$ , Acros) und 2-Propanol (p.A, Fluka) verwendet.

### 3.4.2 Gerüstmembranen

ETFE Folien mit die Dicken von 25, 50 und 100  $\mu\text{m}$  (NOWOFOL Kunststoffprodukte GmbH, Kristallinitätsgrad: 32.64 %), FEP Folien mit den Dicken von 25 und 50  $\mu\text{m}$  (FEP, NOWOFOL Kunststoffprodukte GmbH, Kristallinitätsgrad: 11.33 %), Polyvinylidenfluorid (PVDF) Folien mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  (PVDF, mf-folie GmbH), Polypropylen Folien mit einer Dicke von 55  $\mu\text{m}$  (PP, Süddeutsche Kunststoffkontor GmbH, Kristallinitätsgrad:  $< 40\%$ ) und Polyamid 6.6 Folien mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  (PA 6.6, mf-Folie GmbH) wurden als Gerüstmembranen verwendet. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 27 dargestellt.





PA 6.6

Abbildung 27: verwendete Gerüstmembranen

#### 3.4.3 Weitere Chemikalien & Materialien

Diethylamin (DEA,  $\geq 99.5\%$ , Aldrich), 2-Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA, 94 %, Alfa Aesar), Phosphorsäure (PA, 85 Gew. % mit 15 % Wasser, Aldrich), Salzsäure (37 %, Aldrich), Schwefelsäure (98 %, Merck), Methylrot (99 %, Acros Organics), Methylenblau (85 %, Merck), Natriumhydrogensulfit (99.99 % Acros Organics), Natriumsulfit (96 %, Fluka) und Inhibitor Removers (Aldrich) wurden verwendet wie geliefert. Azobis(isobutyronitril) (AIBN, Merck) wurde durch Umkristallisation gereinigt.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Aktivierung der Gerüstmembran mit Elektronen Strahlung**

Zunächst wird die Radikaldichte in der Polymerfolie nach der Aktivierung betrachtet. Die Elektronenspinresonanzmessungen für die Gerüstfolien mit einer Bestrahlungsdosis von 50 kGy wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um detaillierte Informationen über die Dichte des eingefangenen Radikale in der Membran zu erhalten [152,153]. Die Radikaldichten der bestrahlten ETFE und FEP Membranen ist abhängig von der Temperatur. Lappan u.a. [153] haben die Radikaldichte als Funktion von Temperatur dargestellt. Das Verhältnis sieht man in Abbildung 28. Es ist deutlich zu sehen, dass bei erhöhter Temperatur die Menge der eingefangenen Radikale im Material erheblich sinkt. In dieser Arbeit wurde eine Temperaturerhöhung der Polymerfolie bei der Elektronbestrahlung auf ca. 60 – 70 °C beobachtet. Deshalb ist erwartet, dass die Radikaldichte der bestrahlten ETFE und FEP Folien nicht wesentlich unterschiedlich ist. Darüber hinaus wurde während der Pfropfpolymerisation die Temperatur auf 60 °C gehalten, um einen Verlust der Radikale zu vermeiden.

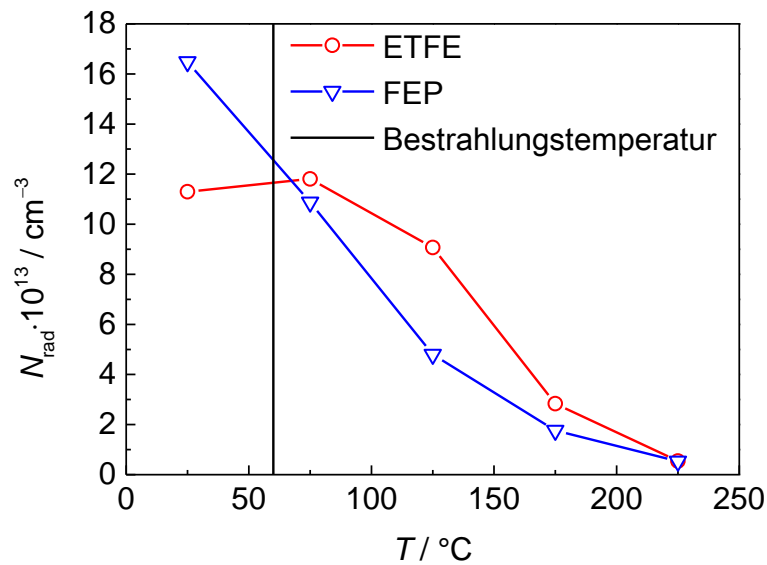


Abbildung 28: Radikaldichte–Temperatur Kurven von ETFE und FEP Folien, Bestrahlungsdosis = 50 kGy [153]

In Abbildung 29 werden die Zug–Dehnung Test Performance von verschiedenen Membranen graphisch dargestellt, dies sind: (a) originale ETFE–Gerüstmembran, (b) ETFE–Gerüstmembran nach der Elektronen–bestrahlung mit 50 kGy, (c) ETFE–Gerüstmembran nach der Elektronen–bestrahlung mit 100 kGy, (d) ETFE–Gerüstmembran nach der Elektronen–bestrahlung mit 150 kGy, (e) originale FEP–Gerüstmembran, (f) FEP–Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 50 kGy, (g) FEP–Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 100 kGy, und (h) FEP–Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 150 kGy. Es ist deutlich zu sehen, dass die unbehandelte ETFE–Gerüstmembran die beste mechanische Stabilität zeigt. Das E–Modul ist 1217 MPa, und die Bruchdehnung erreicht ca. 193 %. Nach der Elektronenbestrahlung sinkt die mechanische Stabilität der ETFE–Folien. Das E–Modul wurde auf ca. 830 MPa reduziert. Die Bruchdehnung sinkt stetig mit einer Erhöhung der Bestrahlungsdosis. Die FEP Membran zeigt von Beginn an eine niedrige mechanische Stabilität. Das E–Modul der unbehandelten FEP

Membran betrug nur 697 MPa und die Bruchdehnung 298 %. Wie bei der ETFE Folie sinkt die Bruchdehnung der bestrahlten FEP Folien mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis.

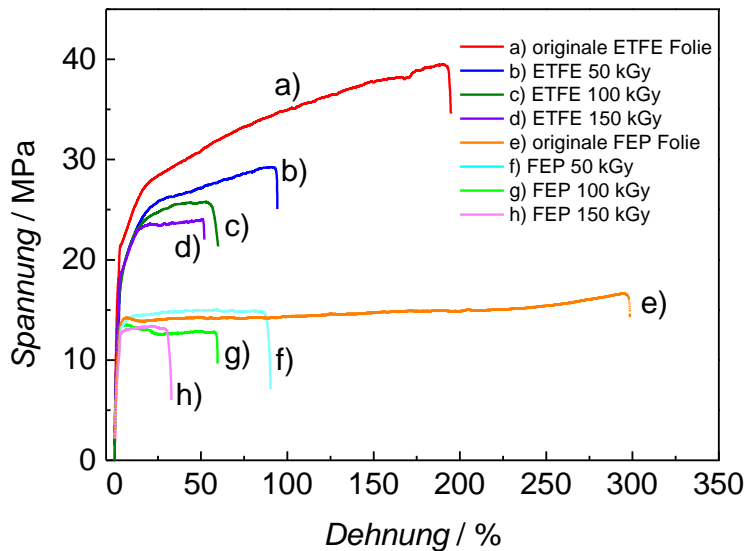


Abbildung 29: Zug-Dehnungsmessungen

Die folgende Tabelle 3 zeigt die gemessenen Werte in den mechanischen Eigenschaften der Gerüstfolien Proben:

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der Gerüstfolien

Material	Bruchdehnung / %	E-Modul / MPa	$R_m$ / MPa
<b>ETFE</b>	193	1217	42
<b>ETFE 50 kGy</b>	94	1114	29
<b>ETFE 100 kGy</b>	60	1060	26
<b>ETFE 150 kGy</b>	52	1067	24
<b>FEP</b>	298	697	17
<b>FEP 50 kGy</b>	90	577	15
<b>FEP 100 kGy</b>	60	573	14
<b>FEP 150 kGy</b>	33	616	13

Auf Grundlage der in der Einleitung erwähnten Radikalbildung als Resultat der Behandlung mit energiereicher Elektronenbestrahlung wird im Rahmen der Zug-Dehnung eine deutliche Verringerung der Bruchdehnung und des

E-Moduls erwartet. Die maximalen Schäden gehen auf den Bruch der C–C Bindungen zurück. Demnach folgt, dass eine Erhöhung der Strahlungsdosis auch eine Erhöhte Radikalbildung zur Folge hat. Also müssten die erwähnten Eigenschaften ebenfalls bei Erhöhung der Strahlungsdosis abnehmen.

Am Beispiel des ETFE sind mögliche Radikalbildungen und Bindungsneubildungen in Abbildung 30 dargestellt:

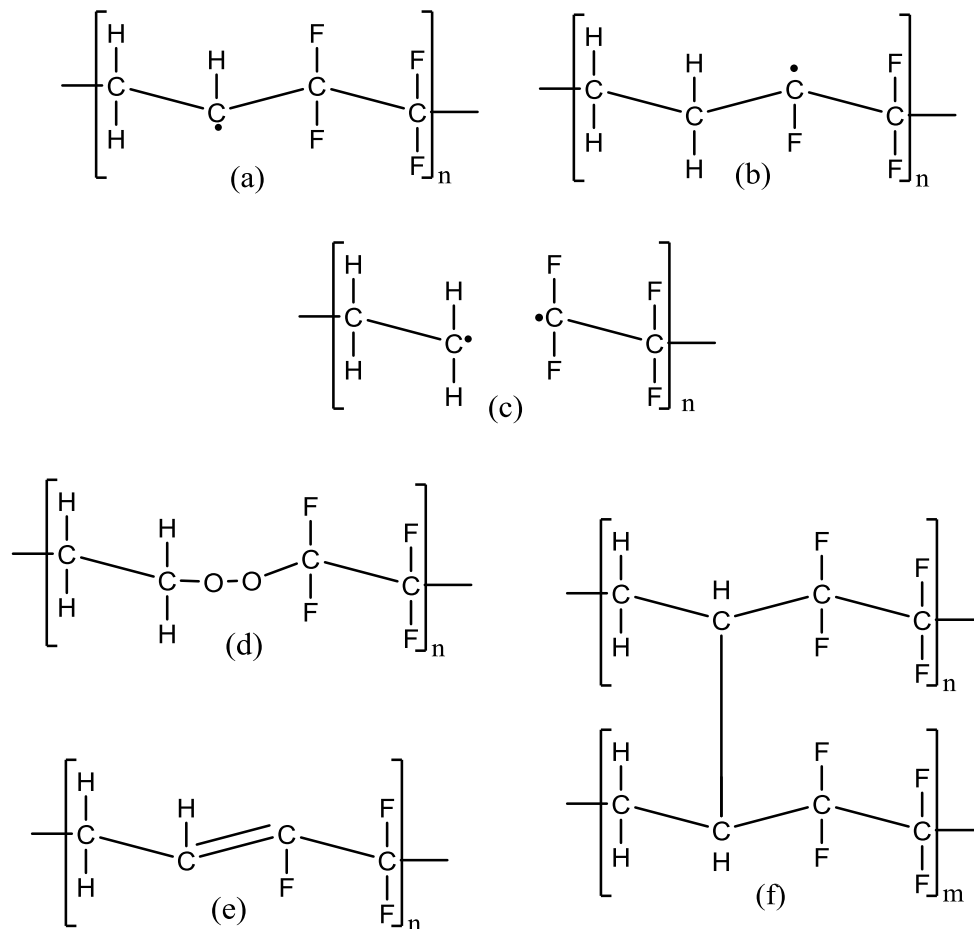


Abbildung 30: ETFE-Monomere nach Bestrahlung und mögliche Bindungsneubildungen

Die in Abbildung 30 dargestellten Radikale und Bindungsneubildungen sind lediglich einige Beispiele der Vielzahl möglicher Strukturen, Darin zeigen die Modelle (a) – (c) mögliche Radikale und (d) – (f) mögliche Bindungsneubildungen. Hierbei sind auch Kombinationen unter den Modellen möglich

und sehr wahrscheinlich. In (a) ist der Bindungsbruch einer C–H Bindung ( $413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), in (b) der einer C–F Bindung ( $489 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und in (c) der einer C–C Einfachbindung ( $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dargestellt. Aus (c) kann durch das Vorhandensein von Sauerstoff eine Peroxidierung stattfinden, sodass sich nun O–O Bindungen ( $146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und C–O Bindungen ( $358 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in den Molekülgerüsten befinden, Ebenfalls kann aus zwei Monomerbausteinen wie in (a) dargestellt (f) entstehen. Hier findet eine Verknüpfung zwischen den Ketten statt, was zu einer Bindungsfestigung führen könnte, sodass die E–Modul wegen Erhöhung der Stabilität steigen würden. Es wird jedoch angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung für (f) typische Bindungen sehr gering ist, da repulsive Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten dieser Bindung entgegenwirken. Zuletzt sei noch die Ausprägung einer C–C Doppelbindung ( $614 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wie in (e) zu sehen ist, genannt. Diese könnte durch eine Kombination der Modelle (a) und (b) entstehen. Demnach sind auch durch mehrfache Kombinationen Dreifachbindungen möglich. Die Doppel- und Dreifachbindungen ( $839 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) würden ebenfalls die Bindungen stärken aber eher zu einer Erhöhung der Bruchdehnung führen. Andererseits kann die erhöhte mechanische Eigenschaft die Pfpolymerisation auch behindern. Mit einer vernetzten chemischen Struktur (f) ist die Gerüstmembran sehr kompakt, d.h. bei der Pfpolymerisation quillt die Membran sehr wenig, und die Zugangsmöglichkeit des Monomers zu aktiven Zentren stark behindert. In diesem Fall wird kein großer *PG* erreicht. Alles zusammengefasst kann man sagen, dass die Strahlungs-dosis nicht zu groß und nicht zu klein sein darf.

## 4.2 Herstellung und Charakterisierung der NT–PEM Materialien

### 4.2.1 Einleitung

Zwei Methacrylat–Monomere HEMA und GMA werden auf aktivierte Polymergerüstmembranen gepfropft. Der epoxidhaltige Monomer GMA bietet eine sehr

große Flexibilität für polymeranaloge Reaktionen. Die Epoxidgruppe kann aminiert, phosphoryliert oder sulfoniert [154] werden. Mit der kleinen polymeranaloge Reaktion kann man die Protonenleitfähigkeit in die gepfropfte Membran einbringen. Das Comonomer HEMA verbessert die mechanischen Eigenschaften und erhöht die Wasseraufnahmefähigkeit der Membran. Mit der Variation der Anteile von HEMA und GMA im Copolymer sind die Membraneigenschaften sehr gut kontrollierbar. Das Pfropfpolymer wurde in zwei Stufen sulfoniert. Die Synthesewege und die Sulfonierungsstrategie sind in Abbildung 31 illustriert.

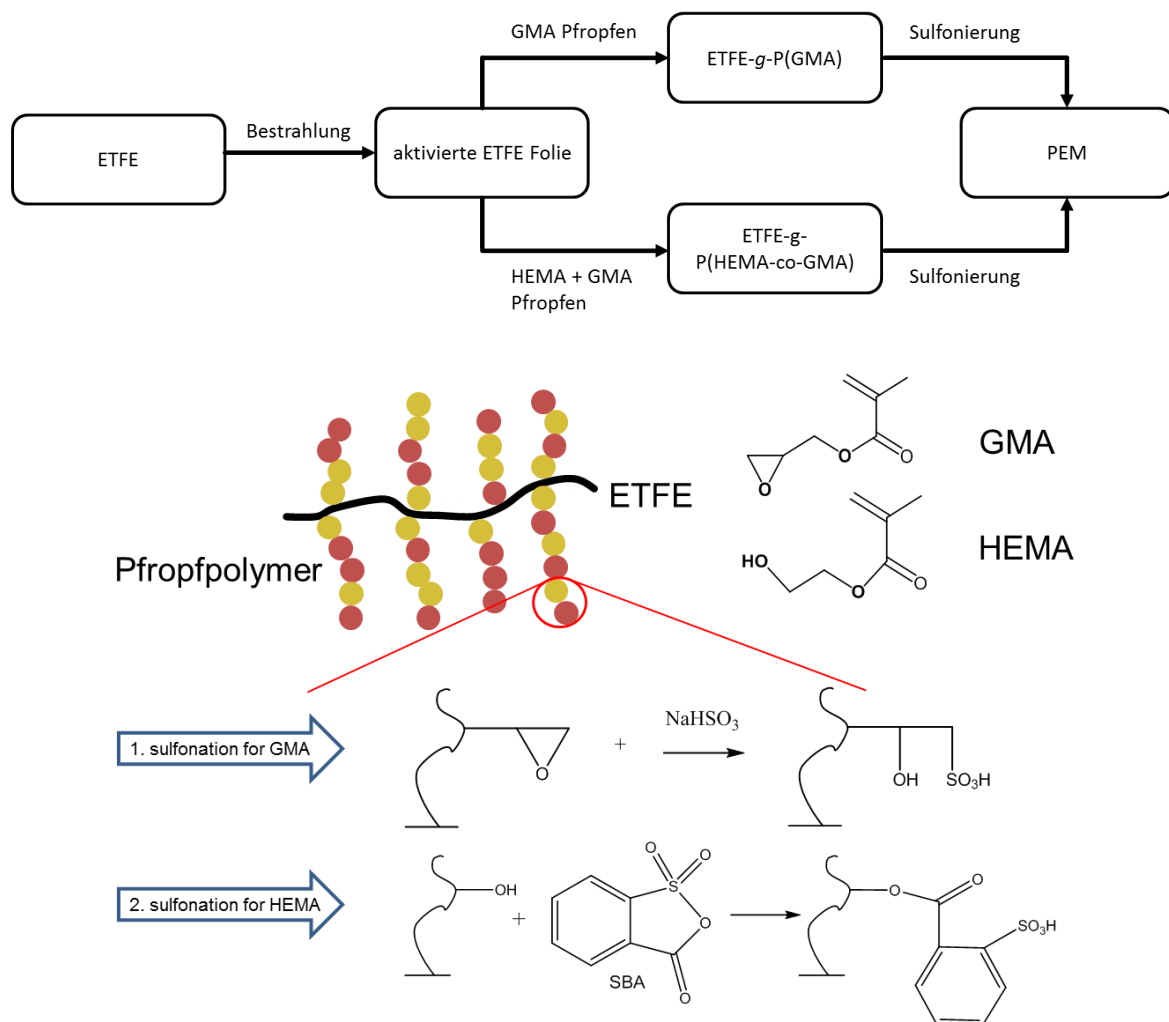


Abbildung 31: (oben) Synthesewege zur NT-PEM und (unten) schematische Darstellung der Sulfonierungsprozedur



Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingung auf den Pfropfgrad, die Funktionsdichte und die Leitfähigkeit wird die statistische Versuchsplanung eingesetzt.

### 4.2.2 Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation

#### 4.2.2.1 Pfropfpolymerisation von GMA

Die Pfropfpolymerisation von GMA auf ETFE wurde in einem großen Reaktor mit einem Volumen von 500 mL durchgeführt. Dabei wurde Methanol mit einem Volumenanteil von 0.2 als Lösungsmittel verwendet, die Reaktionstemperatur betrug 60 °C und die Membran war mit einer Dosis von 100 kGy vorbestrahlt. In der Pfropfpolymerisation wurde GMA auf ETFE gepfropft, aber nach der Reaktionszeit könnten die Radikale zur Reaktionslösung übertragen worden sein. Dabei würde GMA in Methanol homopolymerisiert. Das Polymer Poly(GMA) ist in Methanol nicht löslich, deshalb ist die Radikalübertragung mit dem Lösungsmittel Methanol sehr gut zu beobachten. Außerdem kann man das ausgefällte Homopolymer leicht von der Reaktionslösung entfernen. Erst wenn das Homopolymer erscheint wurde die Pfropfpolymerisation beendet. Die *PG*-Zeit Kurve ist in Abbildung 32 dargestellt. Der *PG* steigt mit der Reaktionszeit stetig an, und der höchste *PG* beträgt 277 % nach 4 Stunden.

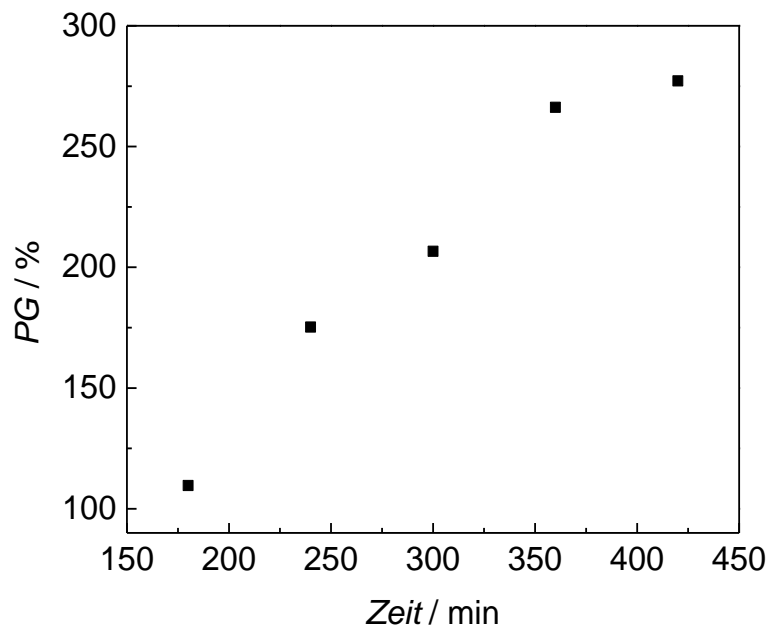


Abbildung 32: *PG* in Abhängigkeit von der Zeit, Pfropfpolymerisation von GMA auf ETFE, 100 kGy, Volumenanteil von GMA in Methanol 0.8, Reaktionstemperatur 60 °C

Die Grafik zeigt eine sehr gute Pfropfpolymerisierbarkeit von GMA auf ETFE-Gerüstfolie. Da die Pfropfpolymerisation in einem großen Reaktor durchgeführt wurde, wurde die Reaktionslösung mehrmals verwendet. Im großen Reaktor ist die Membranquellung ungehindert. Das Monomer GMA wurde auf ETFE-Gerüstfolie mit unterschiedlicher Fläche gepfropft. Die größte ETFE-Gerüstfolie hat eine Fläche von  $10 \times 10$  cm, und nach der Reaktion quillt die Membran zu einer Fläche von ca.  $15 \times 15$  cm. Vor jeder Reaktion wurde die Reaktionslösung für die richtigen Reaktionsbedingungen eingestellt. Das Verhältnis von GMA in Methanol steht in Beziehung zum Brechungsindex der Mischung. Um die Reaktionsmischung im großen Reaktor zu regenerieren, wird eine Kalibrierung genutzt. Für die Membran mit einem maximalen *PG* von 227 % wurde nur ca. 2.3 mL GMA von der Reaktionslösung verbraucht, deshalb wurde zur Regenerierung weniger als 3 mL GMA nachdosiert. Der

Volumenanteil von GMA sank nicht bis 0.7 ab. Die Kalibrierung ist in Abbildung 33 dargestellt, die experimentellen Daten sind im Anhang in Tabelle 29 aufgelistet.

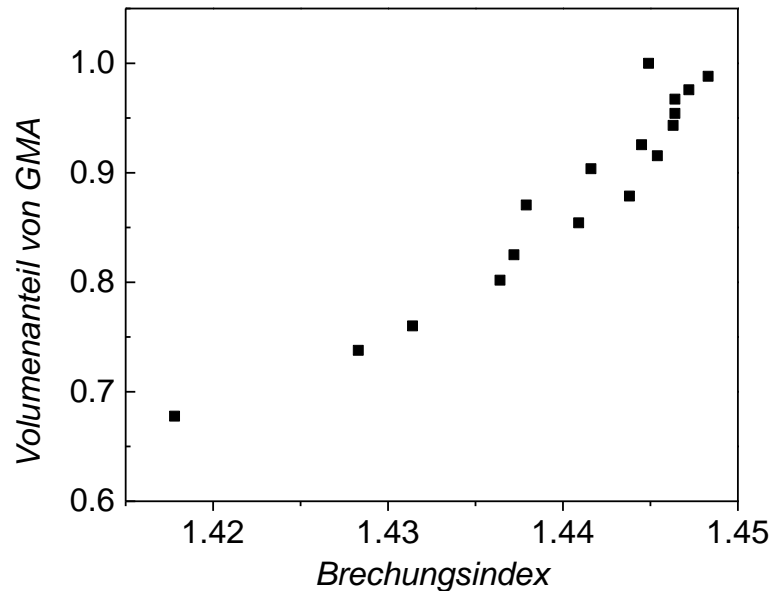


Abbildung 33: Kalibrierung zur Regenerierung der Reaktionslösung

Das Kalibrierungspolynom (Gl. 20) ist:

$$V = 1317 \cdot n_{25} - 949 \cdot n_{25}^2 + 229 \cdot n_{25}^3 - 612 \quad \text{Gl. 20}$$

V: Volumenanteil von GMA in der Mischung

$n_{25}$ : Brechungsindex bei 25 °C

Nach jeder Reaktion wurde der Brechungsindex von der Reaktionslösung im Reaktor gemessen. Mit Hilfe von der Kalibrierungsformel wurde das Volumen zum Nachdosieren von GMA bzw. Methanol berechnet.

#### 4.2.2.2 Pffropfpolymerisation von GMA und HEMA

##### *Bestimmung der Copolymerisationsparameter*

Zuerst werden die Copolymerisationsparameter von GMA und HEMA von der Pffropfpolymerisation untersucht, um die Zusammensetzung der verschiedenen Ansätze von GMA zu berechnen. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurde GMA im Ansatz von 0 bis 1 in Schritten von 0.1 variiert. Die Bestrahlungsdosis der ETFE-Folie betrug immer 100 kGy, und der Volumenanteil von GMA in der Reaktionslösung 0.8. Die Reaktionen wurden bei 60 °C mit einer Reaktionszeit von 7 h durchgeführt. Die in der Gleichung 21 definierten Copolymerisationsparameter  $r_1$  von GMA und  $r_2$  von HEMA werden auf Basis der Lewis-Mayo Gleichung (Gl. 22) nach einem Fit-Verfahren [155] ermittelt.

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p21}}, r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad \text{Gl. 21}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \text{Gl. 22}$$

In Abbildung 34 (oben) wird das Copolymerisationsdiagramm von GMA und HEMA grafisch dargestellt. Der Umsatz ist kleiner als 2 %, d.h. die Reaktionslösung hatte eine nahezu konstante Zusammensetzung. Die Vertrauensintervalle für  $r_{\text{HEMA}}$  und  $r_{\text{GMA}}$  auf einem Konfidenzniveau von 95 % ist in Abbildung 34 (unten) illustriert. Die mit dem Fit bestimmten Werte und die  $r$ -Werte aus der Literatur sind in Tabelle 4 dargestellt.

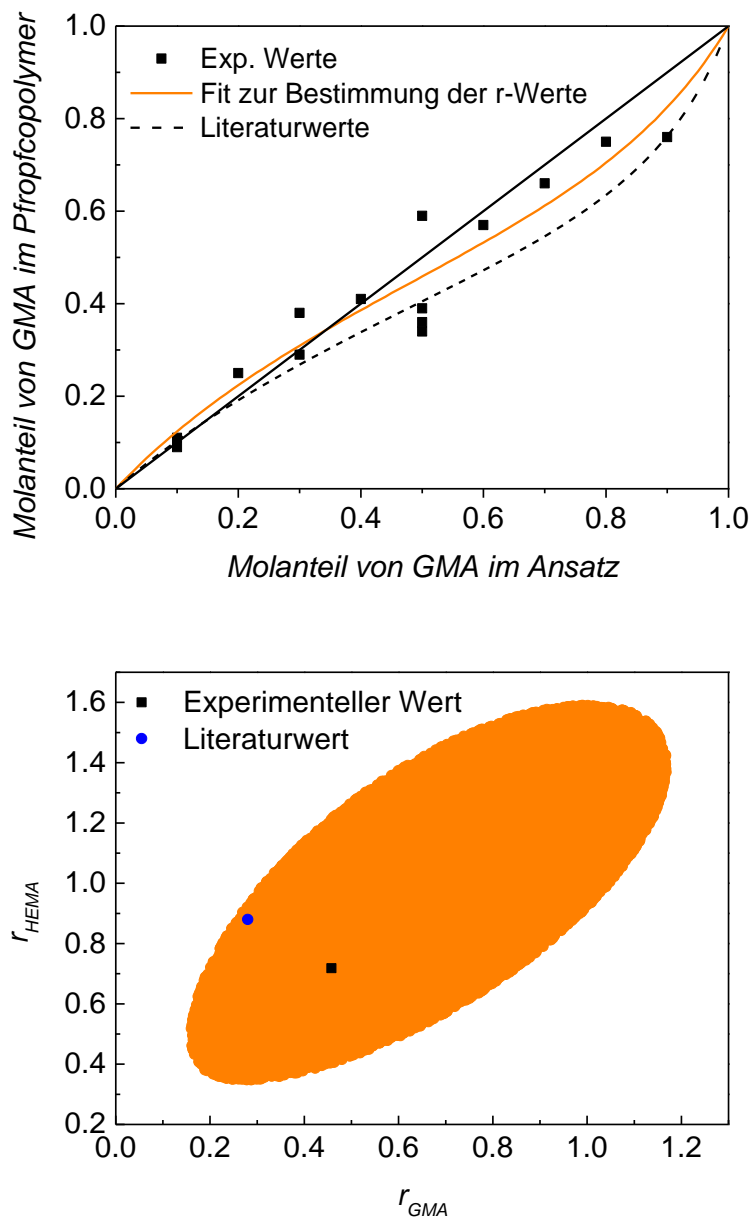


Abbildung 34: Copolymerisationsdiagramm (oben) und Vertrauensellipse (unten) von  $r_{HEMA}$  und  $r_{GMA}$  für die Pfcopolymerisation von HEMA und GMA auf ETFE Folien, Bestrahlungsdosis = 100 kGy; Volumenanteil Monomer = 0.8;  $T = 60\text{ °C}$ ; Reaktionszeit 7 h [156]

Tabelle 4: Copolymerisationsparameter von HEMA und GMA

Pfropfpolymerisation		Literaturwerte [156]	
$r_{\text{HEMA}}$	$r_{\text{GMA}}$	$r_{\text{HEMA}}$	$r_{\text{GMA}}$
0.72	0.46	0.88	0.28

Die Literaturdaten stammen aus einer Redox-initiierten radikalische Copolymerisationen von GMA und HEMA in DMF bei 60 °C. Die Reaktionsbedingungen sind unterschiedlich zur Pfropfpolymerisation. In dieser Arbeit wurde GMA und HEMA ohne Initiator an aktivierten Trägermaterialien gepfropft. Die reaktiven Stellen sind nur in den Trägermaterialien, deshalb wird die Zugänglichkeit der Monomere zu den reaktiven Stellen in der Membranzmatrix mehr oder weniger beschränkt. Auf diesem Grund werden in dieser Arbeit bei der Pfropfpolymerisation andere  $r$ -Werte bestimmt. Im Vergleich zu Literaturdaten bleiben die Tendenzen. Die  $r$ -Werte sind immer kleiner als 1, und der Copolymerisationsparameter von HEMA ist immer größer als GMA.

### ***Statistische Versuchsplanung zur Untersuchung des Einfluss von der Reaktionsbedingung auf den PG***

Die folgenden Einflussgrößen werden betrachtet: der Molanteil von GMA im Ansatz ( $x_1$ ), der Volumenanteil von Monomer im Ansatz ( $x_2$ ) und die Bestrahlungsdosis von den Polymergerüstfolien ( $x_3$ ). Das Versuchsmodell wird basierend auf mehrere Zentrale zusammengesetzten Versuchspläne und Axialpunkte mit den Koordinaten mit insgesamt 9 Sphären aufgebaut. Das Modell ist in Abbildung 35 schematisch illustriert.

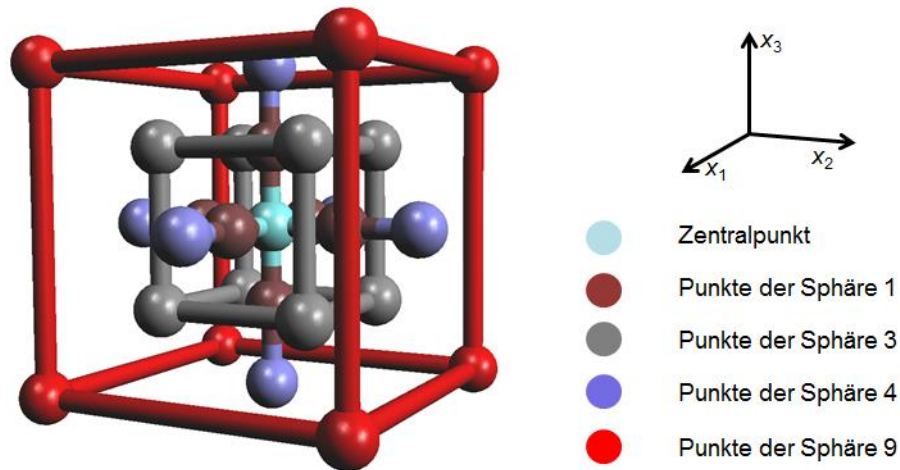


Abbildung 35: Versuchsplan der Arbeit für 3 Einflussfaktoren, jede Achse steht für einen Einflussfaktor

Die Sphäre 0 bzw. der Ausgangspunkt des Versuchsplans ist der Zentralpunkt für die 3 Einflussfaktoren. Der Ausgangspunkt und die Schrittweite sind in Tabelle 5 beschrieben. Die Sphäre 1 wird mit den braunen Kügelchen in Abbildung 35 dargestellt, und sie besteht aus den 6 Axialpunkten auf der Oberfläche des inneren Würfels. Der aus acht grauen Punkten bestehende Würfel steht für die dritte Sphäre. Die Sphäre 3 ist ein zentraler zusammengesetzter Versuchsplan, damit werden alle mögliche Kombinationen  $(+1, -1)$  der 3 Variablen untersucht. Mit dem Zentralpunkt und den Sphären 1 und 3 wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen bei geringer Variation auf die Zielgröße erforscht. Die erweiterten Axialpunkte bzw. die 6 blauen Punkte auf der Oberfläche des äußeren Würfels beziehen sich auf die vierte Sphäre. Der äußere Würfel mit roten Punkten ist die neunte Sphäre. Die Sphäre 4 und 9 sind mit einer Schrittweite von 2, damit werden alle mögliche Kombinationen  $(+2, -2)$  der 3 Einflussfaktoren untersucht. Mit der Sphäre 9 wird die maximale Variation der Einflussfaktoren des statistischen Modells überprüft. Die Sphären unterscheiden sich im Abstand zum Zentralpunkt. Die Punkte jeder Sphäre mit 3 Einflussfaktoren auf 5 Ebenen  $(-2, -1, 0, 1, 2)$  und Versuchsplan der 29 Punkte

von den Sphären 0, 1, 3, 4 und 9 sind im Anhang in Tabelle 27 und Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 5: Ausgangspunkt und Schrittweite

	<i>Molanteil von GMA im Ansatz</i>	<i>Volumenanteil von Monomer im Ansatz</i>	<i>Dosis / kGy</i>
$x_i$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
<i>Ausgangspunkt</i>	0.5	0.4	100
<i>Schrittweite</i>	0.2	0.1	25

Die Pffropfpolymerisationen von HEMA und GMA wurden auf zwei verschiedene Polymergerüstfolien ETFE und FEP durchgeführt. Für jede Polymergerüstfolie wurden 29 Pffropfpolymerisationen nach einem Versuchsplan (siehe Tabelle 28 im Anhang) durchgeführt. Die erhaltenen Pffropfgrade für alle Reaktionsbedingungen sind in den folgenden Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 6: Pffropfpolymerisation von GMA und HEMA auf ETFE Folie

<b>Probe</b>	<b>Sphäre</b>	$f_{\text{GMA}}$	<b>Volumenanteil Monomer im Ansatz</b>	<i>Dosis / kGy</i>	$PG^{\text{Exp.}}$ / %	$PG^{\text{Modell}}$ / %
EGH-1	0	0.50	0.40	100	167	134
EGH-3	4	0.50	0.40	50	62	85
EGH-5	1	0.50	0.40	75	154	111
EGH-7	1	0.50	0.40	125	187	158
EGH-9	4	0.50	0.40	150	181	182
EGH-11	3	0.30	0.30	75	78	45
EGH-13	3	0.30	0.30	125	78	93
EGH-15	4	0.50	0.20	100	86	65
EGH-17	3	0.70	0.30	75	88	106
EGH-19	3	0.70	0.30	125	126	154
EGH-21	3	0.30	0.50	75	87	113
EGH-23	3	0.30	0.50	125	158	162
EGH-25	9	0.10	0.20	50	–	–
EGH-27	9	0.10	0.20	150	29	52
EGH-29	9	0.90	0.20	50	12	78
EGH-31	9	0.90	0.20	150	95	175
EGH-33	9	0.10	0.60	50	139	93



EGH-35	9	0.10	0.60	150	130	190
EGH-37	9	0.90	0.60	50	217	216
EGH-39	9	0.90	0.60	150	347	313
EGH-41	3	0.70	0.50	75	189	175
EGH-43	3	0.70	0.50	125	204	223
EGH-45	1	0.50	0.30	100	65	99
EGH-47	4	0.10	0.40	100	55	73
EGH-49	1	0.30	0.40	100	124	103
EGH-51	1	0.70	0.40	100	171	165
EGH-53	4	0.90	0.40	100	184	195
EGH-55	1	0.50	0.50	100	187	168
EGH-57	4	0.50	0.60	100	222	203

Tabelle 7: Pffropfpolymerisation von GMA und HEMA auf FEP Folie

<b>Probe</b>	<b>Sphäre</b>	$f_{\text{GMA}}$	<b>Volumenanteil Monomer im Ansatz</b>	<i>Dosis</i> / kGy	$PG^{\text{Exp.}}$ / %	$PG^{\text{Modell}}$ / %
FGH-2	0	0.50	0.40	100	60	56
FGH-4	4	0.50	0.40	50	5	27
FGH-6	1	0.50	0.40	75	28	42
FGH-8	1	0.50	0.40	125	70	71
FGH-10	4	0.50	0.40	150	35	86
FGH-12	3	0.30	0.30	75	3	0
FGH-14	3	0.30	0.30	125	0	29
FGH-16	4	0.50	0.20	100	18	42
FGH-18	3	0.70	0.30	75	19	69
FGH-20	3	0.70	0.30	125	41	99
FGH-22	3	0.30	0.50	75	43	14
FGH-24	3	0.30	0.50	125	62	43
FGH-26	9	0.10	0.20	50	0	-57
FGH-28	9	0.10	0.20	150	0	1
FGH-30	9	0.90	0.20	50	0	82
FGH-32	9	0.90	0.20	150	5	141
FGH-34	9	0.10	0.60	50	23	-28
FGH-36	9	0.10	0.60	150	106	31
FGH-38	9	0.90	0.60	50	48	112
FGH-40	9	0.90	0.60	150	173	170
FGH-42	3	0.70	0.50	75	103	84
FGH-44	3	0.70	0.50	125	112	113
FGH-46	1	0.50	0.30	100	35	49

FGH-48	4	0.10	0.40	100	2	-13
FGH-50	1	0.30	0.40	100	14	22
FGH-52	1	0.70	0.40	100	66	91
FGH-54	4	0.90	0.40	100	47	126
FGH-56	1	0.50	0.50	100	77	64
FGH-58	4	0.50	0.60	100	47	71

Der Versuchsplan besteht aus insgesamt 9 Sphären, und die Versuchspunkte an der Sphäre 0, 1, 3, 4 und 9 wurden genauer untersucht. Der Ausgangspunkt bzw. der Versuchspunkt an der Sphäre 0 ist bei einem Molanteil GMA im Ansatz 0.5, Volumenanteil Monomer im Ansatz 0,4 und die Bestrahlungsdosis 100 kGy. Die Verwendung von experimentellen Versuchspunkten in den Sphären 1, 3, 4 und 9 mit unterschiedlichen Abständen zum Zentralpunkt hat zur Folge, dass der Versuchsplan unterschiedlich dicht besetzt ist. Mit der äußersten Sphäre 9 wird die Tauglichkeit der Reaktionsbedingung mit einer großen Abweichung zum Ausgangspunkt beurteilt. Die Abstände der Sphäre zum Zentralpunkt sind in Tabelle 27 im Anhang aufgelistet. Die in obigen Tabellen aufgelisteten Pfropfgrade wurden mittels des Statistikprogramms "R" analysiert, damit wurden die Koeffizienten, die Irrtumswahrscheinlichkeit P-Werte und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für ein lineares Modell bestimmt. Die mit Modell berechneten Pfropfgrade für ETFE und FEP sind mit Gleichung 23 beschrieben.

$$PG^{Mod.} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad \text{Gl. 23}$$

$x_1$ : Molanteil GMA im Ansatz

$x_2$ : Volumenanteil Monomer im Ansatz

$x_3$ : Dosis

Die Ergebnisse der Regressionsrechnung für die beiden Systeme sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Regressionsrechnung zur Beschreibung der *PG*

	<b><i>PG</i> – Modell (ETFE)</b>		<b><i>PG</i> – Modell (FEP)</b>	
<b>Koeffizient</b>	<b>Werte</b>	<b>P–Werte</b>	<b>Werte</b>	<b>P–Werte</b>
$a_0$	–177.6	$9.3 \cdot 10^{-4}$	–118.6	$4.3 \cdot 10^{-4}$
$a_1$	153.2	$4.7 \cdot 10^{-4}$	73.3	$3.7 \cdot 10^{-3}$
$a_2$	–177.6	$9.3 \cdot 10^{-4}$	–118.6	$4.3 \cdot 10^{-4}$
$a_3$	0.9711	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.5844	$3.8 \cdot 10^{-3}$
	$R^2 = 0.760$ , adjusted $R^2 = 0.718$		$R^2 = 0.694$ , adjusted $R^2 = 0.640$	

Die P–Werte beschreiben die Signifikanz der berechneten Koeffizienten. Alle in Tabelle 8 aufgelisteten P–Werte sind viel niedriger als 0.001, d.h. das erhaltende statistische Modell ist mit einem Konfidenzniveau von über 99.9 % abgesichert. Das Modell ist nicht nur für kleine Variation der Einflussfaktoren in der Sphäre 0, 1 und 3 geeignet sondern auch für die große Variation der Einflussfaktoren in möglichen Kombinationen (+2, –2) bis in die neunte Sphäre (z. B.  $x_1 = 0.1$ ,  $x_2 = 0.2$ ,  $x_3 = 50$  kGy) geeignet. Nur Punkt EGH–25 aus Tabelle 6 passt nicht, und alle anderen Punkte sind mit dem Modell gut beschreibbar. Die Reaktionsbedingung entspricht einem sehr kleinen Ansatz von GMA mit einem Molanteil von 0.1 und Ansatz von Monomer mit einem Volumenanteil von 0.2. Der Bestrahlungsdosis liegt bei nur 50 kGy. Im Vergleich zur Probe EGH–25 wurde ein *PG* von 12 % mit der Probe EGH–29 erreicht. Bei dieser Reaktionsbedingung werde nur der Molanteil GMA im Ansatz erhöht. Solche Erscheinung wird auch bei den Proben EGH–27 und EGH–31 beobachtet. Mit einem erhöhten Ansatz von GMA wird ein deutlich größerer *PG* erreicht, d.h. das Monomer hat einen außerordentlich positiven Einfluss auf die Ppropf-polymerisation. Der Vergleich der Ppropfgrade aus den Experimenten und dem statistischen Modell wird in Abbildung 36 graphisch dargestellt. Zur Abgrenzung der exploratorischen Versuche in Sphäre 9 wurden diese *PG* mit unterschiedlichen Symbolen dargestellt.

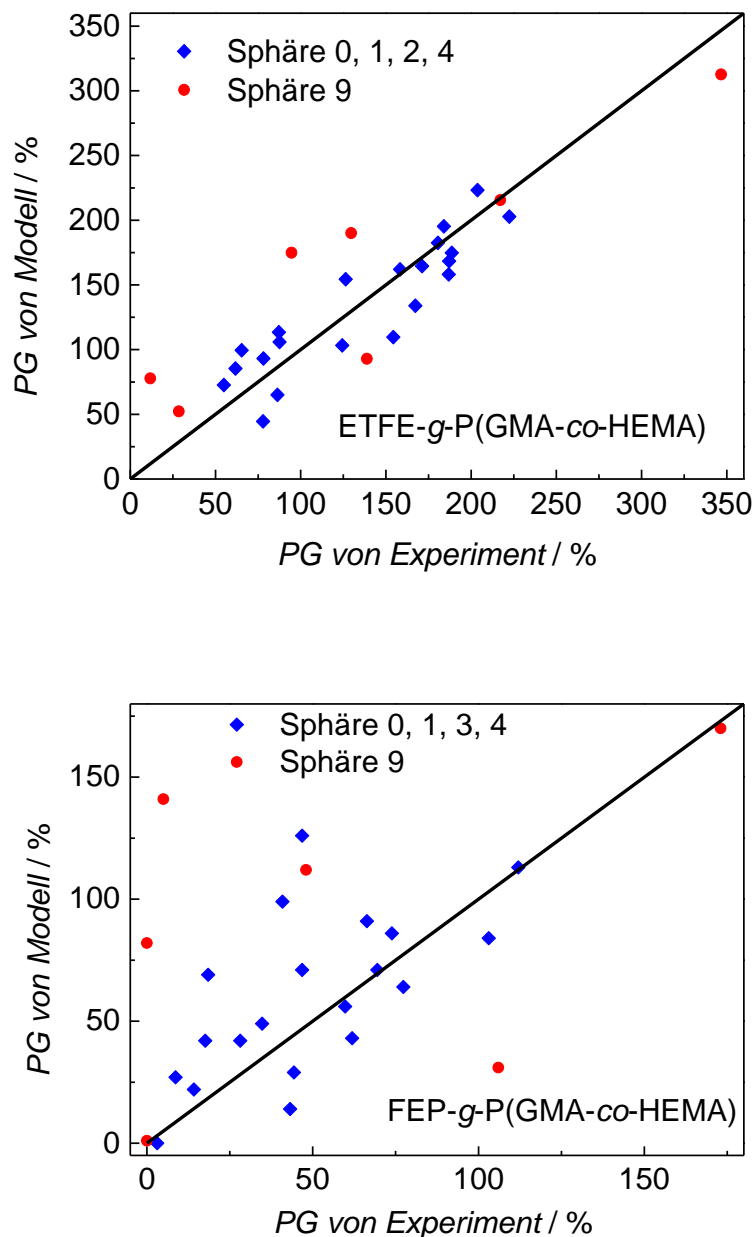


Abbildung 36: Vergleich statistisches Modell–Experiment des  $PG$ , ETFE–g–P(GMA–co–HEMA) (oben) und FEP–g–P(GMA–co–HEMA) (unten) [157]

Die erreichbaren Pfropfgrade der Pfropfpolymerisation auf ETFE sind viel höher als auf FEP. Das ETFE System zeigt mit 347 % einen doppelt so hohen maximalen  $PG$  im Vergleich mit dem FEP System mit 173 %. In der Abbildung 36 ist ersichtlich, dass sehr geringe und hohe Pfropfgrade bei den

Reaktionsbedingungen der Sphäre 9 erreichbar sind. In den beiden extremen Fällen sind die statistischen Modelle für die beiden Systeme aussagefähig.

***Statistische Versuchsplanung zur Untersuchung des Einfluss der Reaktionsbedingung auf die Funktionsdichte***

Mit der Pfropfpolymerisation wurden die funktionellen Gruppen bzw. die Epoxidgruppe von GMA und die Hydroxylgruppe von HEMA in das gepfropfte Polymer eingebracht. Die funktionellen Gruppen sind für die weitere Membranfunktionalisierung, nämlich die Sulfonierung direkt verantwortlich. Deshalb wird die Funktionsdichte der gepfropften Membran als Zielgröße für die Optimierung der Reaktionsbedingungen untersucht. Da jedes Monomer eine funktionelle Gruppe besitzt, werden die oben gezeigten Copolymerisationsparameter ( $r$ -Werte) der Monomere GMA und HEMA zur Ermittlung der Funktionsdichte verwendet. Mit Gleichung 22 und den Copolymerisationsparametern sowie den Pfropfgraden werden die  $FD_{GMA}$  in der Pfropfpolymermembran berechnet (siehe Tabelle 30 Tabelle 31 im Anhang). Somit ist die Funktionsdichte von GMA direkt vom  $PG$  und dem Gehalt von GMA im Ansatz abhängig. In folgender Abbildung 37 ist die Funktionsdichte GMA als Funktion des  $PG$  für verschiedene GMA-Gehalte im Ansatz für beide untersuchten Systeme zu sehen.

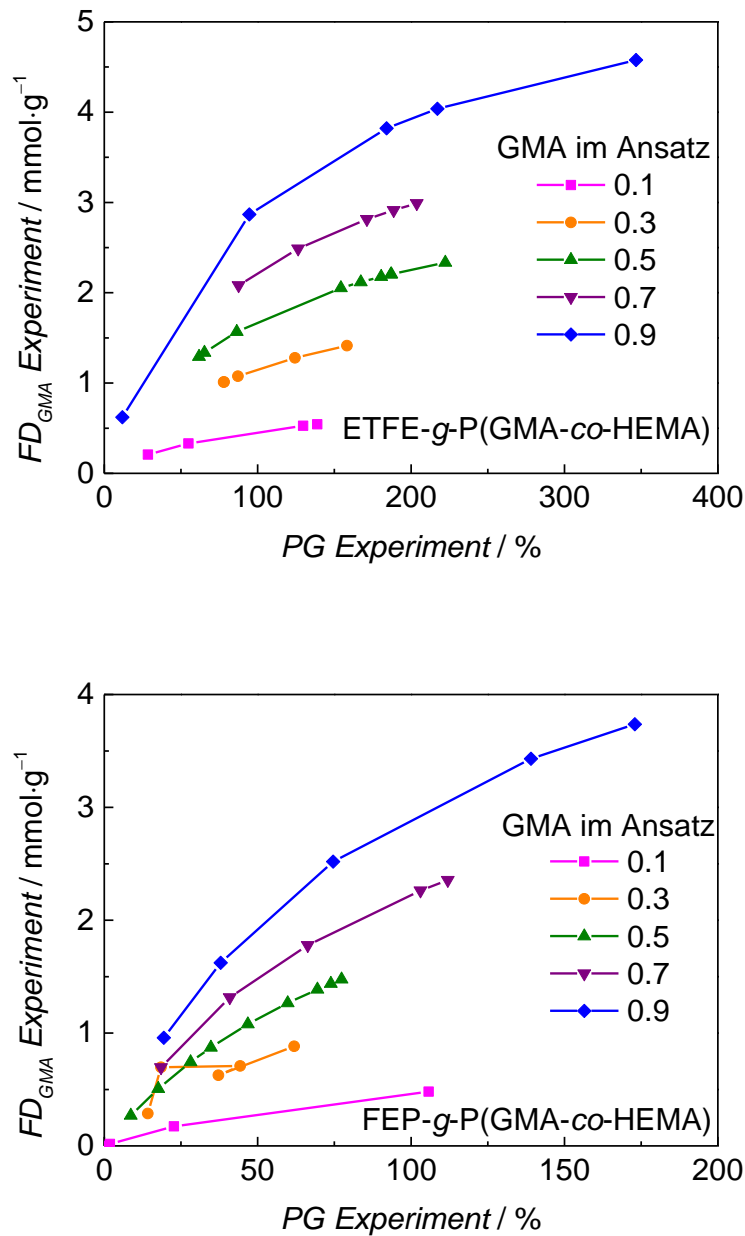


Abbildung 37: Funktionsdichte von GMA als Funktion des  $PG$  und den GMA Anteil im Ansatz, ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) (oben) und FEP-g-P(GMA-co-HEMA) (unten)

Für die beiden Systeme ist ersichtlich, dass die Funktionsdichte von GMA sich mit steigendem  $PG$  erhöht. Darüber hinaus steigt die  $FD_{GMA}$  überproportional mit erhöhtem GMA Ansatz, weil das Monomer GMA einen extra Beitrag für hohen  $PG$  leistet. Im Vergleich der zwei Systeme, ist deutlich zu sehen, dass bei

ETFE eine viel höhere  $FD_{GMA}$  erreichbar ist. Die höchste  $FD_{GMA}$  für das ETFE System beträgt  $4.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  mit dem höchsten  $PG$  von 347 % bei der Probe EGH-39, und für das FEP System beträgt  $3.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  mit einem  $PG$  von 173 % bei der Probe FGH-42.

Zur Untersuchung des Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die  $FD_{GMA}$  werden die experimentellen Daten mit dem Statistikprogramm "R" analysiert. Mit der Gleichung 24 wird die lineare Modelfunktion der  $FD_{GMA}$  für die beiden Systeme beschrieben.

$$FD_{GMA} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad \text{Gl. 24}$$

$x_1$ : Molanteil GMA im Ansatz

$x_2$ : Volumenanteil Monomer im Ansatz

$x_3$ : Dosis

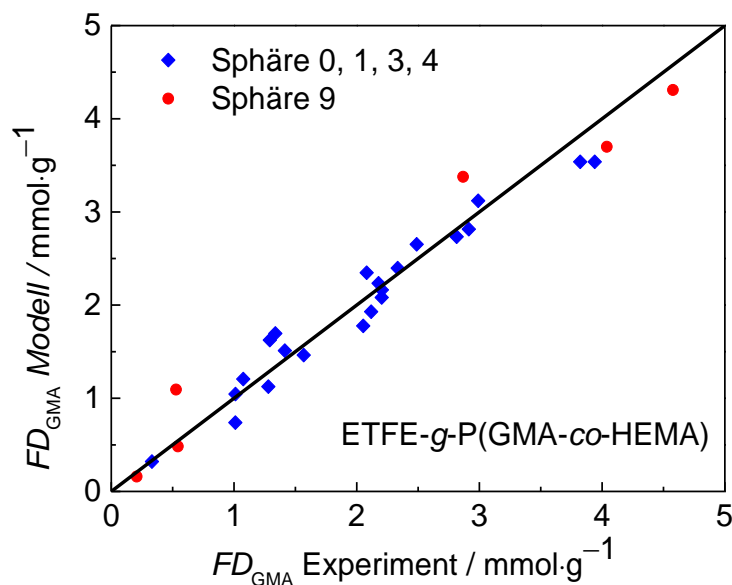
Die Koeffizienten der Gleichung 24 und die P-Werte sowie das Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Regressionsrechnung zur Beschreibung der  $FD_{GMA}$

Koeffizient	$FD_{GMA}$ – Modell (ETFE)		$FD_{GMA}$ – Modell (FEP)	
	Werte	P-Werte	Werte	P-Werte
$a_0$	-1.625	$5.4 \cdot 10^{-5}$	-2.426	$9.6 \cdot 10^{-4}$
$a_1$	4.021	$6.5 \cdot 10^{-12}$	3.343	$2.7 \cdot 10^{-6}$
$a_2$	2.333	$1.6 \cdot 10^{-4}$	2.555	$1.8 \cdot 10^{-2}$
$a_3$	0.0061	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.008	$3.7 \cdot 10^{-2}$
	$R^2 = 0.948,$ adjusted $R^2 = 0.938$		$R^2 = 0.777,$ adjusted $R^2 = 0.737$	

Für die beiden Systeme wird eine sehr hohe Signifikanz für die Koeffizienten beobachtet. Insbesondere erreicht das mit den P-Werten quantifizierte Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und das an der Komplexität des Modells adjustierte Bestimmtheitsmaß (adjusted  $R^2$ ) des ETFE-Modells mehr als 0.9. Deshalb ist

der lineare Modellansatz sehr gut geeignet. In diesem Modell sind alle Koeffizienten positiv, d.h. alle Einflußfaktoren in dieser Definition tragen zum Erreichen einer hohen  $FD_{GMA}$  bei. Der Vergleich der Funktionsdichte GMA in der Prognose des Modells und den experimentellen Daten ist in Abbildung 38 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die  $FD_{GMA}$ -Modelle für beide Systeme besser als die  $PG$ -Modelle funktionieren. Die Reaktionsbedingungen, insbesondere der Molanteil GMA im Ansatz ( $x_I$ ) beeinflussen nicht nur den  $PG$  sondern auch die Zusammensetzung von GMA und HEMA im Copolymer. Die  $FD_{GMA}$  wird von dem GMA Gehalt im Copolymer und  $PG$  zusammen bestimmt. Deshalb wird mit der Modellfunktion bessere eine Beschreibung der experimentellen Daten möglich.





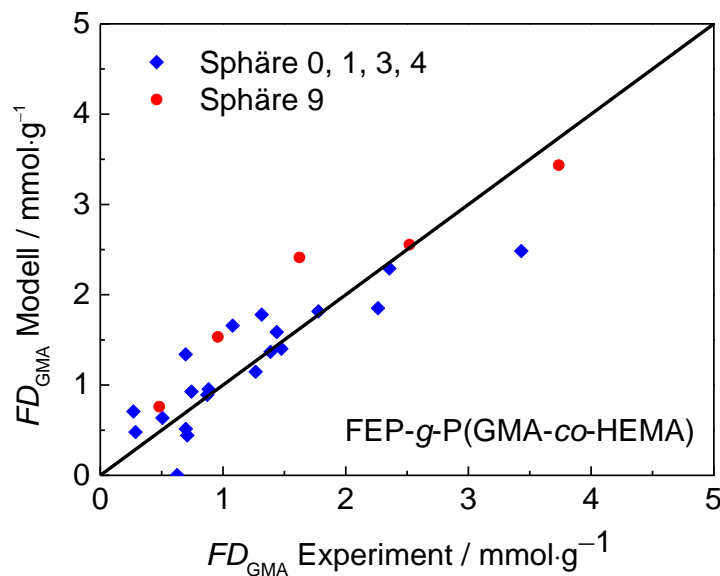


Abbildung 38: Vergleich statistisches Modell – Experiment der Funktionsdichte von GMA, ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (oben) und FEP-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (unten)

Ein Punkt aus Sphäre 9 mit der Reaktionsbedingung von  $x_1 = 0.9$ ,  $x_2 = 0.2$ ,  $x_3 = 50$  kGy ist für das ETFE-Modell nicht einbezogen. Der Prognosewert beträgt  $2.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , wobei im Experiment eine Funktionsdichte nur in der Höhe von  $0.62 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  erreicht ist. Der größere Unterschied ist auf den niedrigen *PG* zurückzuführen. Im *PG*-Modell erwartet man einen *PG* in der Höhe von 60 %, aber der experimentell erreichbare *PG* bei mehrmaliger Versuchswiederholung ist nur 12 %. Bei dieser Reaktionsbedingung wurde nur 20 % Monomer angesetzt, und die niedrige Bestrahlungsdosis führt zu einer geringen Radikaldichte. Alle die genannten Reaktionsbedingungen limitieren die Pfropfpolymerisation. Außerhalb dieses Punkts wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten in der Abbildung 38 beobachtet.

### 4.2.3 Charakterisierung der Membranen

#### 4.2.3.1 Spezifische Leitfähigkeit

Die Membranen wurden zuerst am GMA und danach am HEMA sulfoniert. Nach zwei Sulfonierungen haben die Membranen eine maximale Protonenleitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit wird mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Da die übliche Betriebstemperatur für Brennstoffzelmessungen in dieser Arbeit 50 °C ist, wird der Zusammenhang von der Zusammensetzung der Membran und spezifischer Leitfähigkeit bei dieser Temperatur untersucht. Alle Daten sind in den Tabelle 32 und Tabelle 33 des Anhangs zusammengestellt.

Die spezifischen Leitfähigkeiten bei 50 °C können durch ein statistisches Modell beschrieben werden. Dabei wird eine Prognose für die spezifischen Leitfähigkeiten der fertigen Membranen mit der Variation des *PG* und der Funktionsdichten von sulfoniertem GMA und HEMA aus dem Versuchsplan aufgestellt. Die Funktionsdichte des sulfonierten HEMA nach der ersten Sulfonierungsstufe liegt bei 0, da hier nur die gepfropften GMA Moleküle sulfoniert werden. In der folgenden Gleichung 25 wird die Prognose für die Leitfähigkeiten der sulfonierten Membranen bei 50 °C aufgestellt. Diese Gleichung ist für beide Sulfonierungsstufen (nach der 1. Sulfonierungsstufe und nach der 2. Sulfonierungsstufe) geeignet. Die Ergebnisse der Regressionsrechnung mit Gleichung 25 sind in Tabelle 10 dargestellt.

$$\text{Leitfähigkeit}_{50^{\circ}\text{C}} = a_0 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 \quad \text{Gl. 25}$$

$x_1$ : *PG*

$x_2$ : *Funktionsdichte des sulfonierten GMA*

$x_3$ : *Funktionsdichte des sulfonierten HEMA*

Tabelle 10: Ergebnisse der Regressionsrechnung zur Beschreibung der spezifischen Leitfähigkeit bei 50 °C

<b>Koeffizient</b>	<b><i>Leitfähigkeit<sub>ETFE</sub></i></b>		<b><i>Leitfähigkeit<sub>FEP</sub></i></b>	
	<b>Werte</b>	<b>P–Werte</b>	<b>Werte</b>	<b>P–Werte</b>
$a_0$	4.68	$1.39 \cdot 10^{-7}$	7.87	$3.66 \cdot 10^{-6}$
$a_{12}$	0.0174	$3.85 \cdot 10^{-16}$	0.0993	$1.05 \cdot 10^{-14}$
$a_{13}$	0.0317	$2 \cdot 10^{-16}$	0.1001	$2.17 \cdot 10^{-8}$
	$R^2 = 0.862,$ adjusted $R^2 = 0.856$		$R^2 = 0.938,$ adjusted $R^2 = 0.933$	

Die sehr kleinen P–Werte zeigen für beide statistische Modelle die Signifikanz des Modellansatzes. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und das adjustierte Bestimmtheitsmaß (adjusted  $R^2$ ) erreicht für das Modell des Systems ETFE–g–P(GMA–co–HEMA) mehr als 0.85 und des Systems FEP–g–P(GMA–co–HEMA) mehr als 0.93, d.h. der Modellansatz ist für beide Systeme sehr gut geeignet.

In der Gleichung 25 werden Wechselwirkungen zwischen  $PG$  und Funktionsdichte des sulfonierten GMA und HEMA angesetzt und mit der Signifikanz des Modellansatzes bestätigt. Deshalb wird aus diesem statistischen Modell die Aussage gewonnen, dass die Molzahl sulfonierten GMA und HEMA direkt für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Die positiven Koeffizienten  $a_{12}$  und  $a_{13}$  bedeuten, dass die Funktionsdichte des sulfonierten GMA und HEMA zum Erreichen einer hohen spezifischen Leitfähigkeit beitragen. Darüber hinaus ist es zu sehen, dass am System ETFE–g–P(GMA–co–HEMA) der Koeffizient  $a_{13}$  deutlich größer als  $a_{12}$  ist. Das bedeutet, dass sulfoniertes HEMA einen höheren Beitrag als sulfoniertes GMA zur Leitfähigkeit leisten kann. Für das System FEP–g–P(GMA–co–HEMA) werden ähnliche Koeffizienten von  $a_{12}$  und  $a_{13}$  gerechnet, d.h. das sulfoniertes HEMA und GMA gleich wichtig für die Leitfähigkeit sind. Die Ergebnisse der Leitfähigkeit von Messungen und die Modellwerte aus beiden Sulfonierungsstufen sind in Abbildung 39 dargestellt.

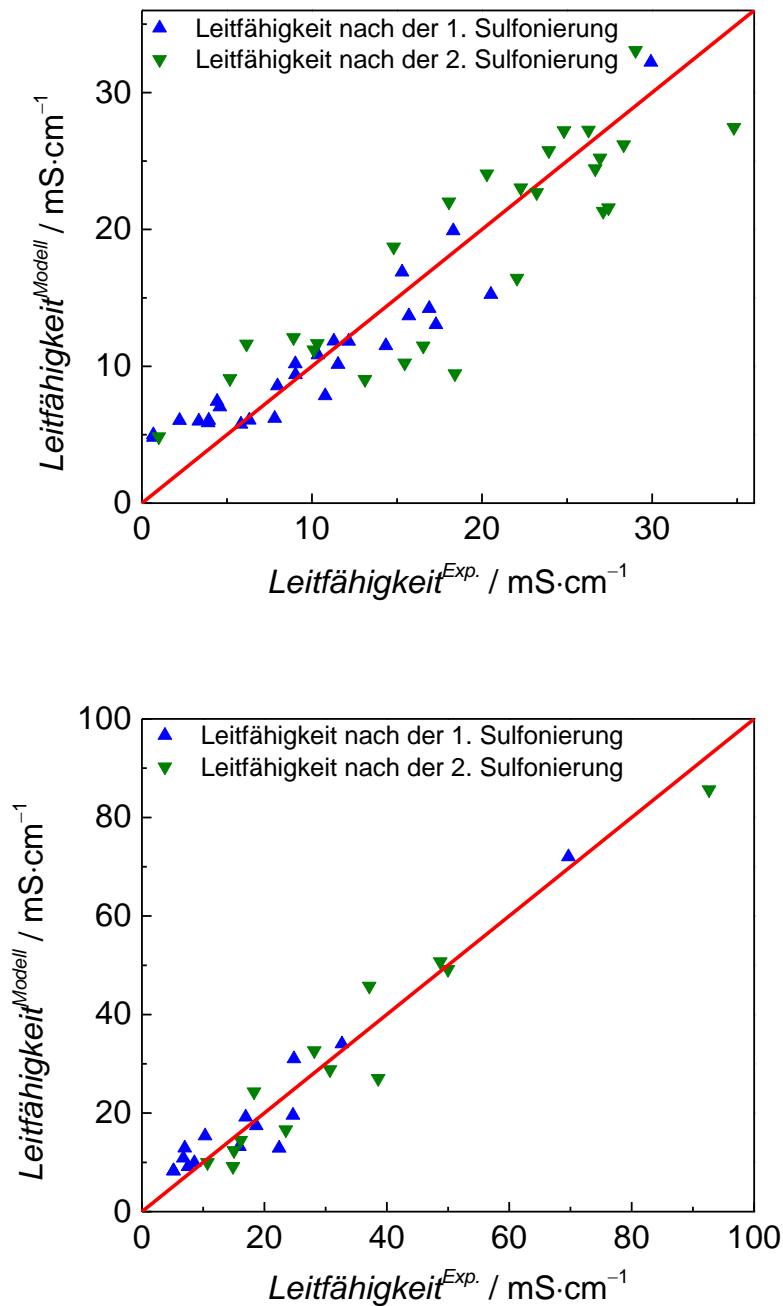
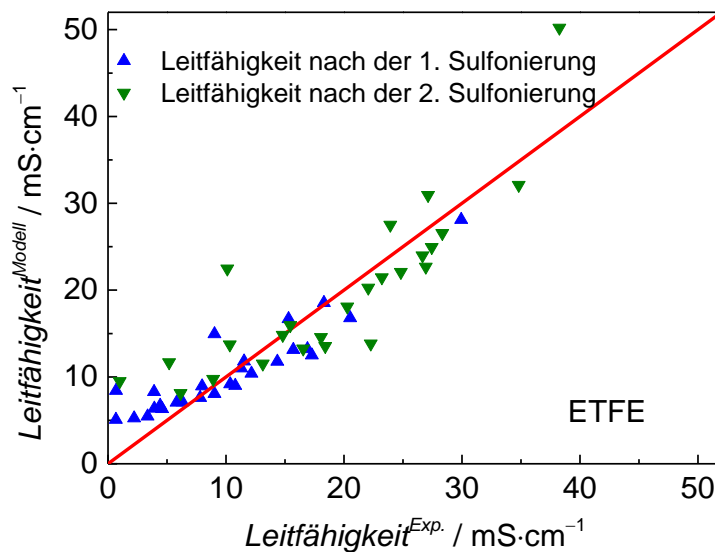


Abbildung 39: Vergleich statistisches Modell – Messung der Leitfähigkeit am System ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) (oben) und FEP-g-P(GMA-co-HEMA) (unten) bei 50 °C

Gleichung 25 stellt ein statistisches Modell dar, welches die Leitfähigkeit in der 1. und 2. Stufe der Sulfonierung aus dem  $PG$  und den Funktionsdichten der Monomere GMA und HEMA vorhersagt. Die Koeffizienten (Tabelle 10) wurden

mit Hilfe der experimentell bestimmten Daten des  $PG$  und der Funktionsdichten ermittelt. Auch für die Berechnung des  $PG$  und der Funktionsdichten wurden erfolgreich statistische Modelle aufgestellt (Gl. 23 und 24). Diese Größe werden aus den Einflussparametern der Polymerisation (Molanteil GMA im Ansatz, Volumenanteil Monomer im Ansatz und Dosis) berechnet. Deshalb lässt sich mit der Anwendung dieser statistischen Modelle die erreichbare Leitfähigkeit direkt aus den Reaktionsbedingungen berechnen. Die gute Überstimmung der Messdaten und Modellwerten ist in Abbildung 40 zu sehen. Bei beiden Systemen (ETFE und FEP) werden bei sehr geringen Leitfähigkeiten etwas höhere Werte durch das Modell vorhergesagt. Dieser Bereich ist für die praktische Anwendung nicht interessant.



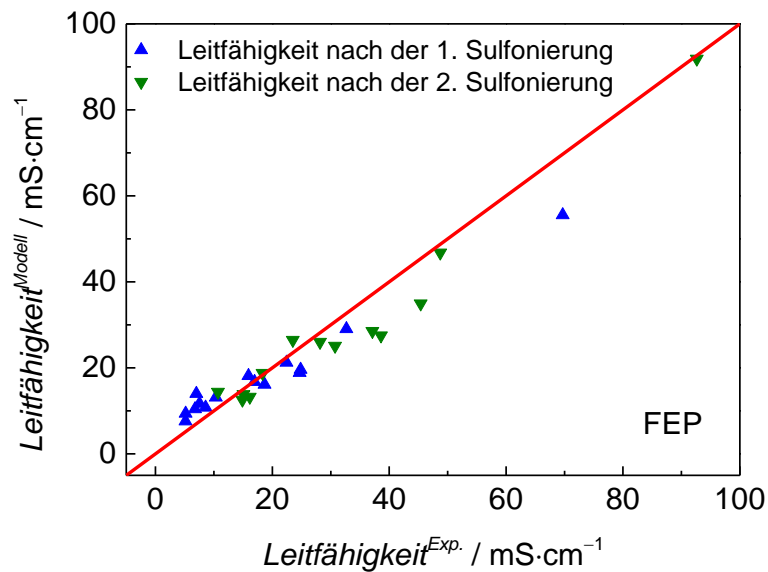


Abbildung 40: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Leitfähigkeit am System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (oben) und FEP-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (unten) bei 50 °C

Um den Unterschied der Leitfähigkeit zwischen den Membranen nach der 1. Sulfonierungsstufe und nach der 2. Sulfonierungsstufe darzustellen, wurden die spezifische Leitfähigkeit in den beiden Sulfonierungszuständen in Abbildung 41 gegeneinander aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass alle Leitfähigkeiten durch die 2. Sulfonierungsstufe beträchtlich erhöht werden.

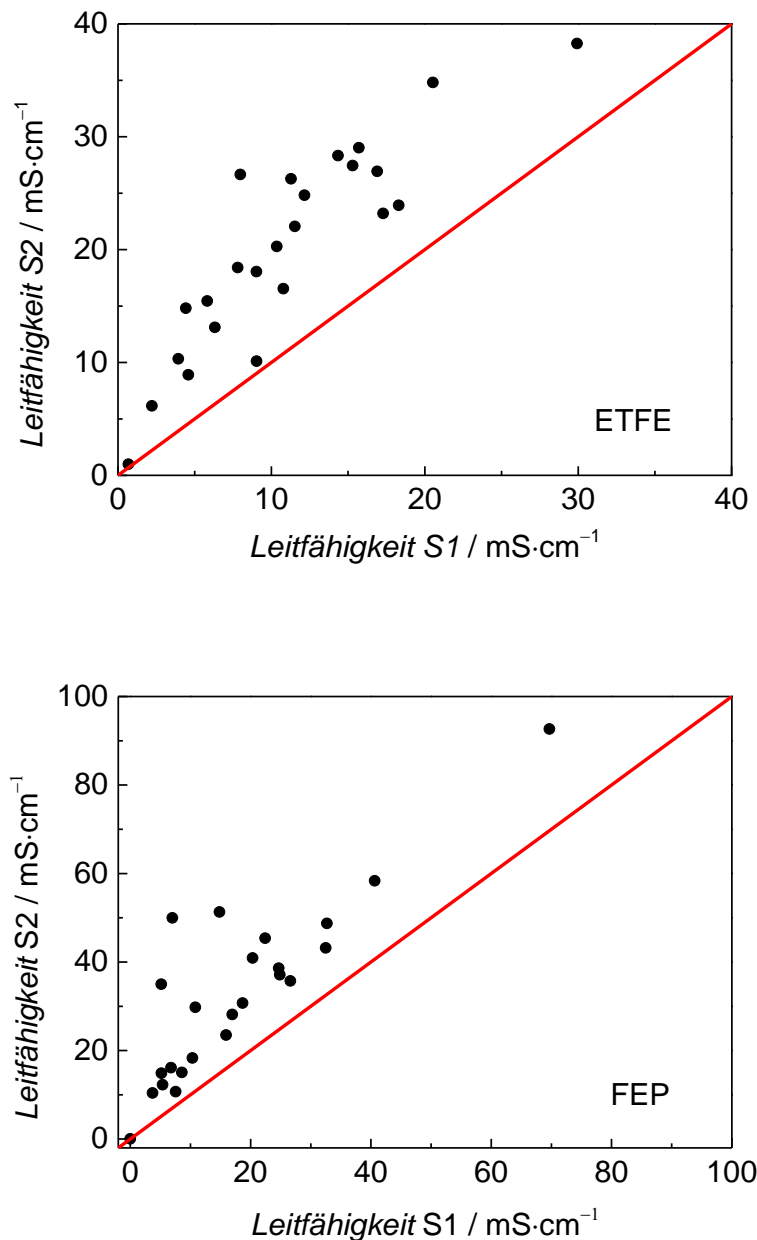


Abbildung 41: Vergleich zur Leitfähigkeit der 1. und 2. Sulfonierung am System ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) (oben) und FEP-g-P(GMA-co-HEMA) (unten)

Für die weiteren Charakterisierungen in Brennstoffzellen und VRFB-Messungen wurden Membranen des Systems ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) mit einer Zusammensetzung GMA/HEMA von 83/17 mol. % verwendet. In Tabelle 11 ist ersichtlich, dass der höchste erreichbare *PG* 222 % beträgt, der

nach einer Reaktionszeit von 6 h erreicht wird. Der *PG* steigt mit der Reaktionszeit, d.h. der *PG* kann mit der Reaktionszeit kontrolliert werden. Mit verkürzten Reaktionszeiten wurde der *PG* variiert. Um den Zusammenhang zwischen *PG* und Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden vier Proben mit Reaktionszeiten von 2h, 3h, 4h und 6h hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: *PG* nach variiertem Reaktionszeit,  $f_{\text{GMA}} = 0.9$ , Volumenanteil Monomer im Ansatz = 0.6, Dosis = 100 kGy.

<b>Probe</b>	<b>Reaktionszeit / h</b>	<b><i>PG</i> / %</b>
EGH-53-2h	2	150
EGH-53-3h	3	170
EGH-53-4h	4	190
EGH-53	6	222

Um detaillierten Informationen über die Leitfähigkeit der PEM zu erhalten, wurden die vier Membranen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 30 bis 80 °C mit EIS gemessen. Als Referenz wurde die Nafion 117 Membran unter gleichen Bedingungen getestet. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 34 im Anhang und in Abbildung 42 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur erhöht. Außerdem sind die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Pfropfgraden unterschiedlich. Je höher der *PG* ist, desto geringer ist der ETFE-Gehalt. ETFE ist ein Isolator, deshalb werden höhere Leitfähigkeiten bei niedrigem ETFE-Gehalt gemessen.



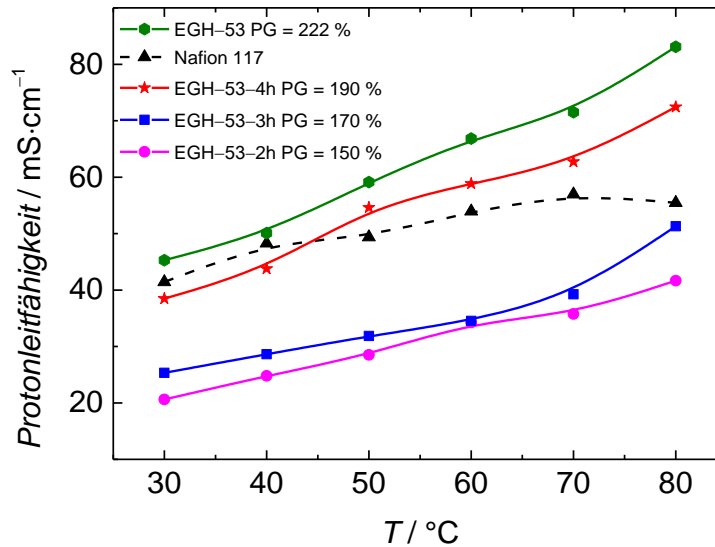


Abbildung 42: Leitfähigkeiten der Proben EGH-53 (Tabelle 11) in Abhängigkeit der Temperatur und dem PG, GMA/HEMA im Copolymer = 83/17 mol. %

Mit der Gleichung 26 [158] wird die temperaturabhängige Aktivierungsenergie der Leitfähigkeiten der Membranen beschrieben. Um die Aktivierungsenergie zu berechnen, wurden die ermittelten Werte der Leitfähigkeit als  $\log(\sigma T)$  gegen  $1000\text{K}/T$  in einer Arrhenius-Auftragung in Abbildung 43 dargestellt. So lassen sich die Aktivierungsenergien  $E_A$  durch die Steigungen der Geraden ermitteln, diese sind proportional zu  $-E_A/(1000 \cdot k_B)$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Die berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 12 aufgelistet.

$$\sigma(T) \sim e^{-E_A/k_B T} \quad \text{Gl. 26}$$

$\sigma$ : spezifische Leitfähigkeit der Membranen

$E_A$ : Aktivierungsenergie der Leitfähigkeiten der Membranen in eV

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

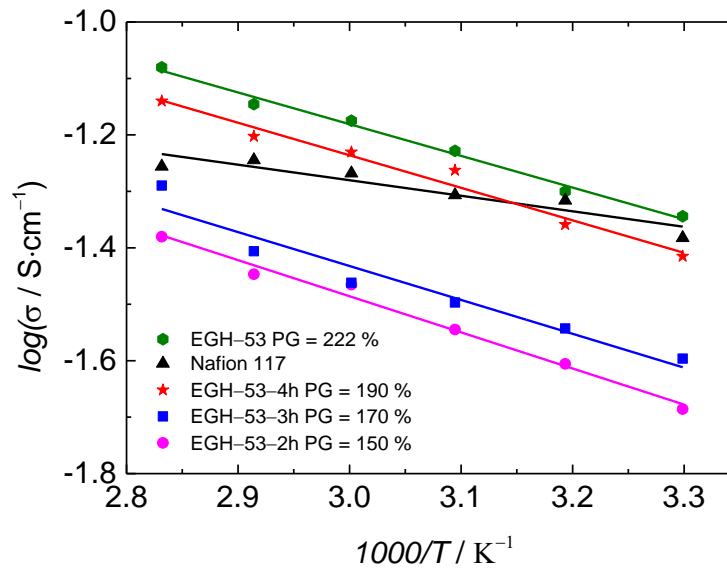


Abbildung 43: Leitfähigkeit als  $\log(\sigma T)$  gegen  $1000K/T$  in der Arrhenius-Auftragung

Tabelle 12: Aktivierungsenergien der PEM

Probe	PG / %	Steigung	$E_A$ / meV
EGH-53-2h	150	-0.6398	55.13
EGH-53-3h	170	-0.6004	51.74
EGH-53-4h	190	-0.5762	49.65
EGH-53	222	-0.5616	48.39
Nafion 117		-0.2751	23.71

Die Aktivierungsenergie sinkt mit dem erhöhten  $PG$ , d.h. das gepfropfte Polymer ist für die Protonleitung verantwortlich. Die Nafion 117 Membran zeigt eine im Vergleich sehr geringe Aktivierungsenergie mit 23.71 meV und dieser Effekt ist auch in der Abbildung 42 ersichtlich.

Zur Untersuchung des Beitrags der zweiten Sulfonierungsstufe zur Leitfähigkeit wurde die in Abbildung 42 gezeigte Membran mit dem  $PG = 170$  % jeweils nach der ersten und zweiten Sulfonierung mit EIS gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt. Nach der zweiten Sulfonierungsstufe wurden fast verdoppelte Leitfähigkeiten im Vergleich zur 1. Sulfonierungs-

stufe gemessen, obwohl der HEMA-Gehalt nur 17 mol. % ist. Nach der ersten Sulfonierungsreaktion wurden die Epoxidgruppen des GMA sulfoniert, aber das HEMA war noch nicht sulfoniert. Die nicht sulfonierten HEMA Moleküle können als Isolator in der Membran angesehen werden. In diesem Fall sind die Sulfonsäuregruppen in der Membran noch nicht gleichmäßig verteilt, d.h. es gibt noch große Zwischenräume die den Grothus Mechanismus für die Protonenleitung beschränken. Nach der zweiten Sulfonierungsstufe wurden die Zwischenräume durch die Sulfonierung des HEMA gefüllt, deshalb wurde eine viel höhere Leitfähigkeit gemessen.

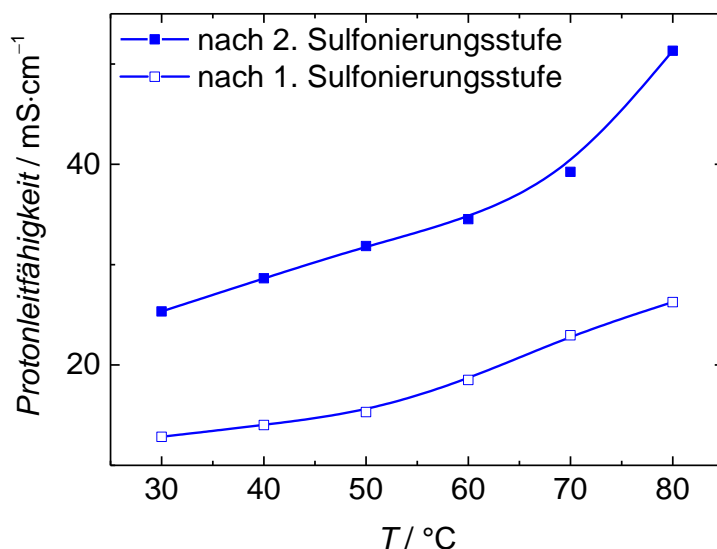
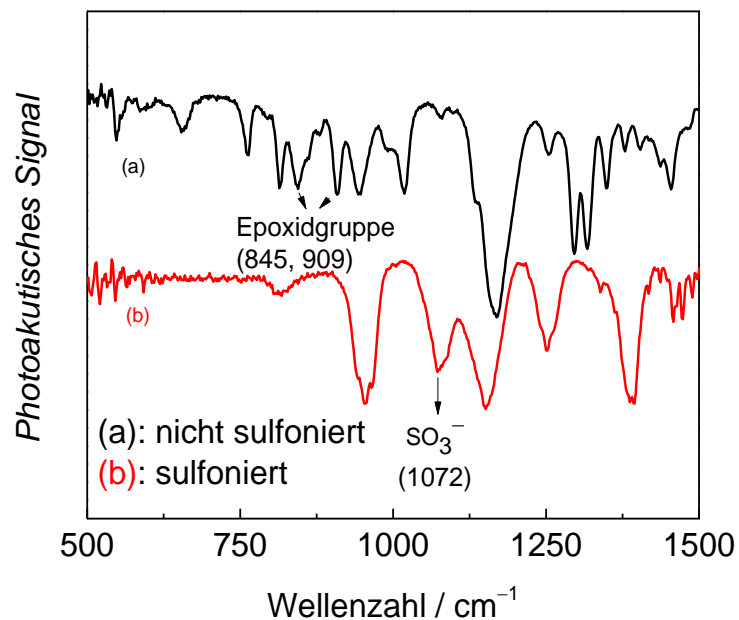


Abbildung 44: Leitfähigkeiten der Probe EGH-53-3h nach der ersten und zweiten Sulfonierungsstufe in Abhängigkeit der Temperatur,  $PG = 190\%$ , GMA/HEMA im Copolymer = 83/17 mol. %

#### 4.2.3.2 FTIR-Spektren

In dieser Arbeit wird zuerst GMA, und danach HEMA sulfoniert. Um die Vollständigkeit der zwei Sulfonierungsstufen zu untersuchen, wurden die Monomere GMA und HEMA sulfoniert. In Abbildung 45 werden die FTIR Spektren von den beiden Monomeren vor und nach der Sulfonierungsreaktion

gezeigt. Beim GMA werden zwei Valenzschwingungen für die Epoxidgruppe des GMA bei den Wellenzahlen 845 und 909  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, nach der Sulfonierung sind diese zwei Peaks fast verschwunden. Nach der Sulfonierung erscheint ein neuer Peak für die Sulfonsäure bei 1072  $\text{cm}^{-1}$ . Für die Hydroxylgruppe des HEMA werden zwei Signalpeaks bei 3000  $\text{cm}^{-1}$  und 3455  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Nach der Sulfonierung wird kein deutliches Signal mehr an diesen Stellen gefunden. Das bedeutet, dass die Monomere fast vollständig sulfoniert sind.



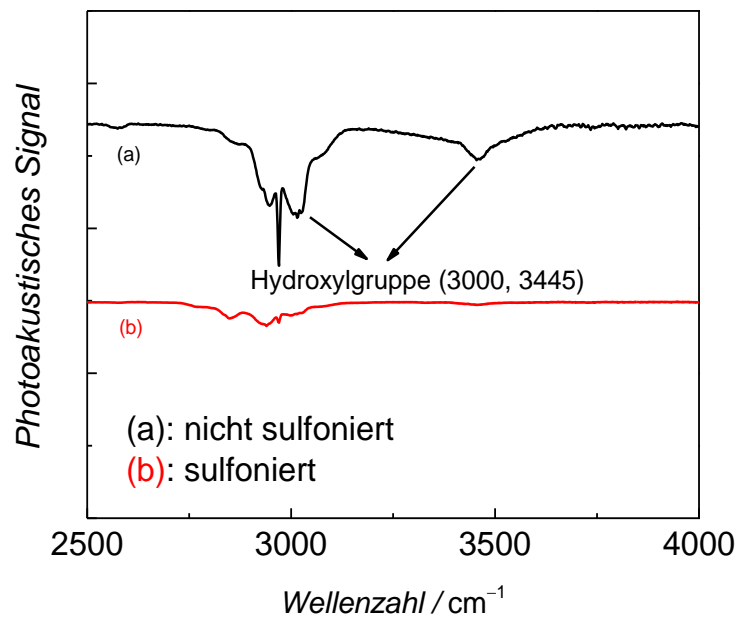


Abbildung 45: IR–spektroskopische Untersuchung der Sulfonierung für die Monomere: GMA (oben) und HEMA (unten)

Um die Sulfonierungsprozedur der gepfropften Membranen zu charakterisieren, wurde eine Membran vom System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) mit einer Zusammensetzung von GMA/HEMA = 46/54 mol. % sulfoniert und in jeder Sulfonierungsstufe mit FTIR gemessen. Die FTIR Spektren sind in Abbildung 46 zusammengestellt. Wie bei den Monomeren wird eine praktisch vollständige Sulfonierung des GMA nachgewiesen. In der 2. Sulfonierungsstufe ist ersichtlich, dass der Signalpeak für die Hydroxylgruppe nur noch schwach ausgeprägt ist, und ein Peak für das Sulfonierungsmittel bei  $747\text{ cm}^{-1}$  auftaucht. In den FTIR Spektren ist somit ersichtlich, dass beide Moleküle GMA und HEMA in der Membran praktisch vollständig sulfoniert werden.

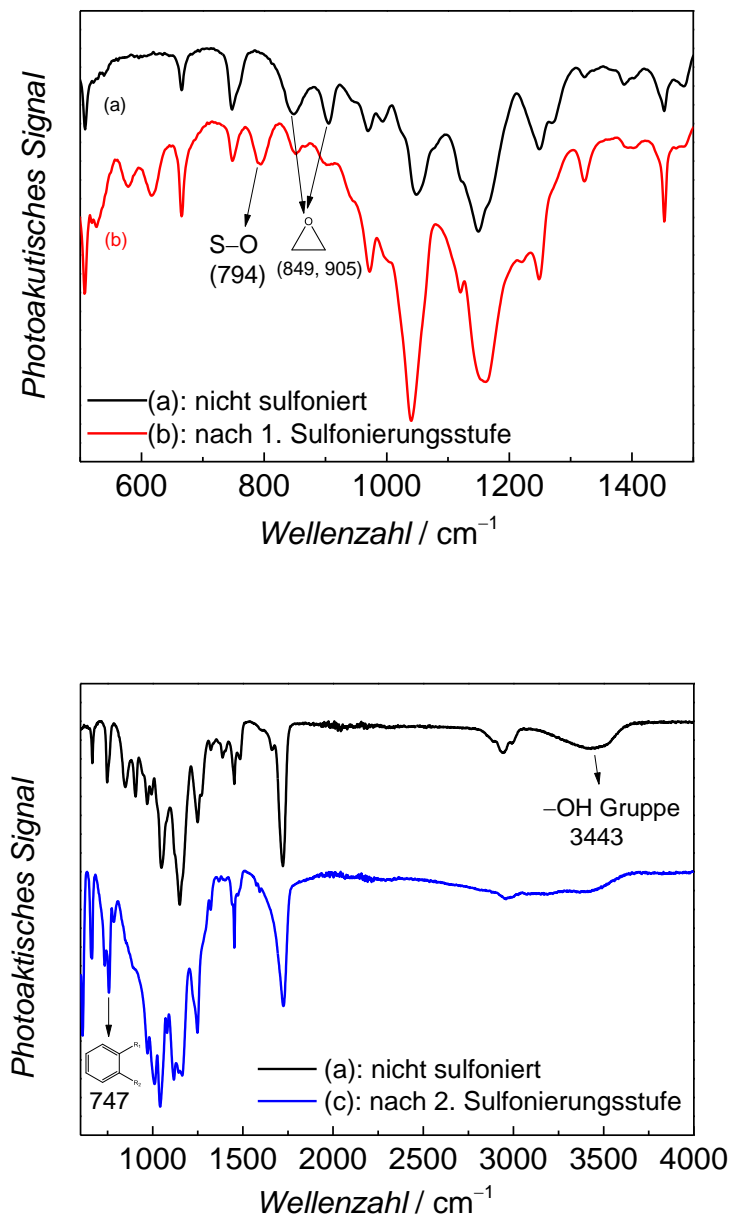


Abbildung 46: Sulfonierung für die gepfropfte Membran: nach der 1. Sulfonierungsstufe (oben) und nach der 2. Sulfonierungsstufe(unten)

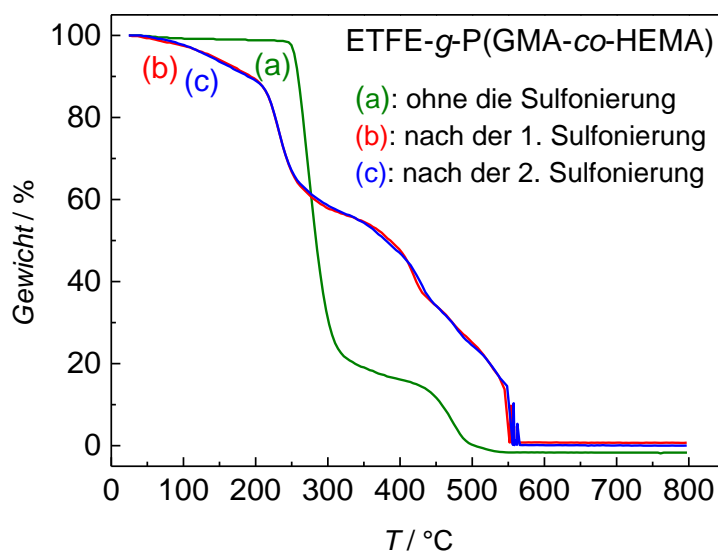
### 4.2.3.3 Thermische Stabilität

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden zwei Membranen (EGH-39 und FGH-40) durch TGA-Messungen in ihren thermischen Eigenschaften charakterisiert. Beide Membranen wurden mit gleichen Reaktionsbedingungen aber mit verschiedenen Trägerfolien (ETFE und FEP) hergestellt.

Die *PG* der beiden Membranen sind in Tabelle 13 dargestellt. Alle Membranen wurden dreimal in der TGA gemessen: jeweils der nicht sulfonierte Zustand, die Membran nach der 1. Sulfonierungsstufe und die Membran nach der 2. Sulfonierungsstufe. In Abbildung 47 werden die Abbaukurven aus den TGA-Messungen dargestellt. Für beide Membranen werden gute thermische Stabilitäten beobachtet. Die nicht sulfonierten Membranen zeigen zwei kleinen Abbau-stufen: das gepfropfte Polymer baut sich bei ca. 250 °C ab und danach wird das Trägerpolymer bei ca. 450 °C abgebaut. Der thermische Abbau der sulfonierten Membranen beginnt ca. 50 °C früher, während der Abbau bei ungefähr 550 °C beendet ist. Für beide Systeme wird eine leichte Gewichtsabnahme im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C gesehen, dieser Effekt wird durch den Verlust des adsorbierten Wassers verursacht. Das zeigt, dass die sulfonierten Membranen sehr hydrophil sind. Es ist kein Unterschied zwischen der 1. und 2. Sulfonierungsstufe zu sehen, d.h. die zweite Sulfonierung beeinflusst nicht die thermische Stabilität.

Tabelle 13: Information der gemessenen Membranen

Probe	Trägerfolie	<i>PG</i> / %	$F_{GMA}$
EGH-39	ETFE	467	0.83
FGH-40	FEP	211	0.83



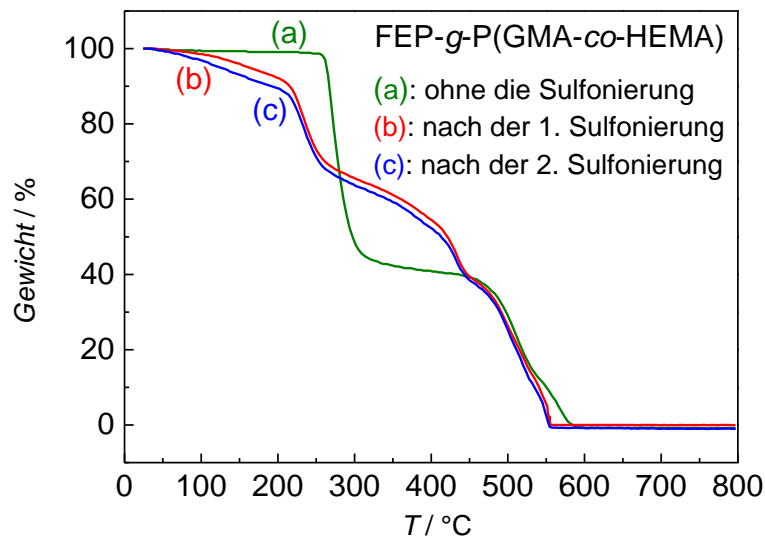


Abbildung 47: TGA Messungen für die gefropfte Membranen: ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (oben) und FEP-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) (unten)

Als Referenz wurde auch eine Nafion 117 Membran mit der TGA Messung charakterisiert. In folgender Abbildung 48 ist der Vergleich der vollständig sulfonierten Membranen mit einer Nafion 117 Membran zu sehen. Die Nafion 117 Membran zeigt drei Abbaustufen. Die erste Abbaustufe liegt im Bereich von Raumtemperatur bis ungefähr 60 °C, und ist durch den Verlust von Wasser verursacht. Die zweite Abbaustufe liegt im Bereich von ca. 300 bis 450 °C und wird vom Abbau der Seitenketten und Hauptketten verursacht. Im Gegensatz zur Nafion 117 Membran wurde bei der durch Pfpolymerisation hergestellten Membranen im Temperaturbereich von 25 bis 100 °C kein deutlicher Wasserverlust beobachtet. Das bedeutet, dass die Wasserrückhaltfähigkeit der gefropften Membranen im Temperaturbereich unterhalb von 100 °C viel besser als die der Nafion 117 Membran ist. Der thermische Abbau der gefropften Membranen beginnt bei ca. 200 °C, das ist ausreichend für den Einsatz in NT-PEM-BZ oder in VRFB.



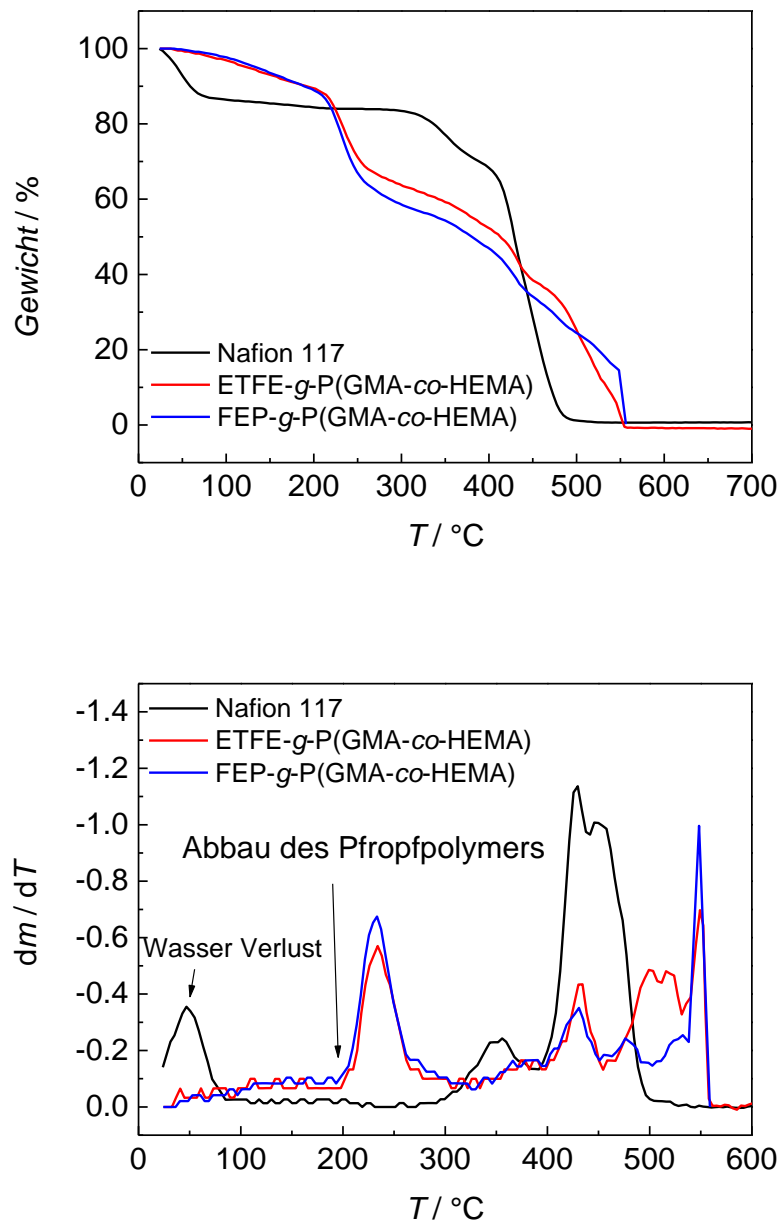


Abbildung 48: TGA Messungen der sulfonierten Membranen und einer Nafion 117 Membran: TGA Kurven (oben) und abgeleitete Kurven (unten)

#### 4.2.3.4 Mechanische Stabilität

Für die Brennstoffzellenmessungen und VRFB-Messungen (siehe Kap. 4.2.3.6 und Kap. 4.2.3.7) wurden die auf ETFE-Basis hergestellten Polymermembranen und als Referenz auch eine Nafion 117 Membran im nassen Zustand gemessen. Für das ETFE-g-P(GMA) System wurde eine Membran mit einem  $PG$  von

202 % in der Brennstoffzelle getestet. Für das Copolymersystem ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) wurden die Membranen mit einer gleichen GMA/HEMA Zusammensetzung von 83/17 mol. % und unterschiedlichen Pfropfgraden in der PEM-BZ und der VRFB charakterisiert. Der *PG* und die resultierenden Bruchdehnungen der getesteten Membranen werden in Tabelle 14 und Abbildung 49 gezeigt. Die Nafion 117 Membran zeigt eine sehr gute mechanische Stabilität mit einer Bruchdehnung bei ca. 100 %. Die durch Pfropfpolymerisation und Sulfonierung hergestellten Membranen zeigen Bruchdehnungen im Bereich von 18 bis 70 %. Die sulfonierte ETFE-*g*-P(GMA) Membran zeigt die kleinste Bruchdehnung von nur 18 %.

Die relativ schlechte mechanische Stabilität kann auf das gepfropfte GMA zurückgeführt werden. Aufgrund des hohen Gehalt GMA ist die trockene Membran der Probe EG-8 sehr spröde. Im Vergleich zum Homopolymersystem ETFE-*g*-P(GMA) wurde bei dem Copolymersystem ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) viel bessere mechanische Eigenschaften beobachtet.

Dieser Unterschied setzt sich auch bei den gemessenen sulfonierten Proben fort. Der HEMA-Gehalt im Copolymer beträgt nur 17 mol. %, trotzdem wurden viel höhere Bruchdehnungen gemessen. Das bedeutet, dass HEMA als ein Weichmacher einen Beitrag zur mechanischen Stabilität leistet. Darüber hinaus ist es in der Abbildung 49 zu sehen, dass die Bruchdehnung vom System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) umgekehrt proportional zum *PG* ist. Bei einem *PG* von 200 % wurde eine Bruchdehnung in der Höhe von ca. 35 % erwartet.

Tabelle 14: Ergebnisse der *PG* und Bruchdehnung von sulfonierten ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA), ETFE-*g*-P(GMA) Membranen und einer Nafion 117 Membran

<b>Probe</b>	<b><i>PG</i> / %</b>	<b><i>Bruchdehnung</i> / %</b>
EHG-53-2h	150	70
EHG-53-3h	170	63
EHG-53-4h	190	42
EHG-53	222	21
EG-8	202	18
Nafion 117		97

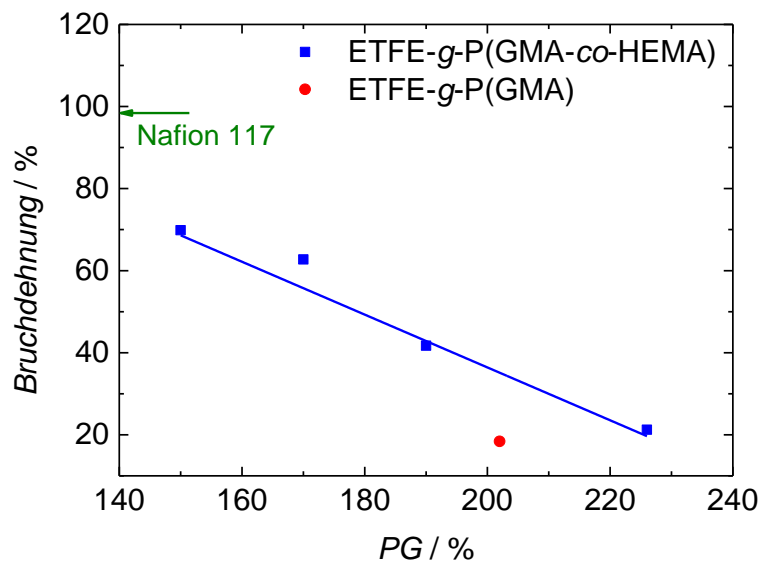


Abbildung 49: Zug-Dehnungsmessungen für die gepfropfte Membranen und Nafion 117 Membran

#### 4.2.3.5 Ionenaustauschkapazität und Wasseraufnahme

Die Ionenaustauschkapazität (IEC) und die Wasseraufnahme (*WA*) der hergestellten Membranen sind sehr stark vom *PG* und der Zusammensetzung von GMA/HEMA abhängig. Zur Untersuchung der Abhängigkeit vom *PG* wurden sieben Pfropfpolymermembranen vom System ETFE-*g*-P(GMA) mit unterschiedlichem *PG* mit IEC und *WA* charakterisiert. Die Pfropfgrade der sieben Proben liegen im Bereich von 68 % bis 294 %. Nach der Sulfonierungs-

reaktion für GMA wurden alle Membranen titriert und damit die Funktionsdichte der freien Sulfonsäure berechnet. Mit der gravimetrischen Methode wurden die *WA* bestimmt. In folgender Tabelle 15 sind die *PG*, IEC und *WA* aufgelistet. In Abbildung 50 ist es zu sehen, dass die IEC und *WA* mit *PG* linear ansteigen. Der gepfropfte GMA leistet einen sehr großen Beitrag zur IEC und *WA*. Die höchste Werte betragen für jeweils  $IEC = 3.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  und  $WA = 267 \%$  bei einem  $PG = 294 \%$ . Die sulfonierten Membranen zeigen eine sehr hohe *WA*, deshalb wird bereits beim Abwiegen der trocken Membran Wasser aus der Umgebung auf die Membran adsorbiert.

Tabelle 15: Ergebnisse der IEC und *WA* von sulfonierter ETFE-*g*-P(GMA) Membranen

<b>Probe</b>	<b><i>PG</i> / %</b>	<b><i>WA</i> / %</b>	<b><i>IEC</i> / <math>\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}</math></b>
EG-1	68	112	0.73
EG-2	119	150	1.43
EG-3	147	178	2.01
EG-4	187	204	2.38
EG-5	202	212	2.70
EG-6	228	232	2.77
EG-7	294	267	3.22

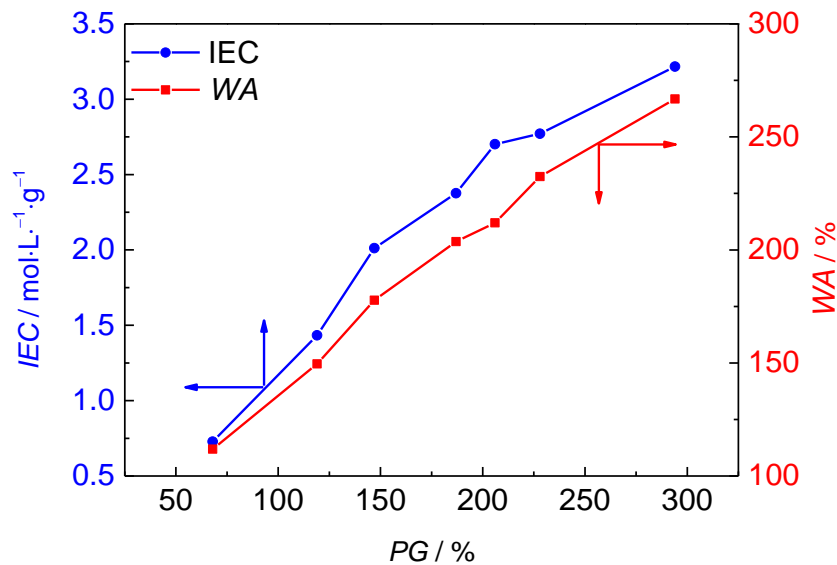


Abbildung 50: ICE und  $WA$  als Funktion des  $PG$  für die sulfonierten ETFE- $g$ -P(GMA) Membranen

Die vier in VRFB gemessenen PEM werden auch für die IEC und  $WA$  charakterisiert. Es ist in Abbildung 51 deutlich zu sehen, dass sich  $WA$  und IEC der sulfonierten ETFE- $g$ -P(GMA- $co$ -HEMA) Membranen mit steigendem  $PG$  erhöhen. Im Vergleich zur Probe EG-4 aus dem System ETFE- $g$ -P(GMA) zeigt die Probe EGH-53-4h mit einem vergleichbaren  $PG$  von 190 % und einem GMA Gehalt im GMA/HEMA Copolymer von 0.83 nur eine kleine Verringerung der IEC und  $WA$ . Als Referenz zeigt die Nafion 117 Membran eine ähnliche  $WA$ , aber die IEC der Nafion 117 Membran ist niedriger als die der sulfonierten ETFE- $g$ -P(GMA- $co$ -HEMA) Membranen. Im Prinzip steigt die Protonenleitfähigkeit der PEM mit zunehmender IEC und  $WA$ , da bei erhöhender IEC und  $WA$  die Protonenträger in der PEM zunehmen.

Tabelle 16: Ergebnisse der IEC und WA einer Nafion 117 Membran und sulfonierter ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Membranen,  $F_{\text{GMA}} = 0.83$

Probe	PG / %	WA / %	IEC / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
EHG-53-2h	150	163	2.03
EHG-53-3h	170	173	2.06
EHG-53-4h	190	177	2.22
EHG-53	222	182	2.40
Nafion 117	—	179	0.90

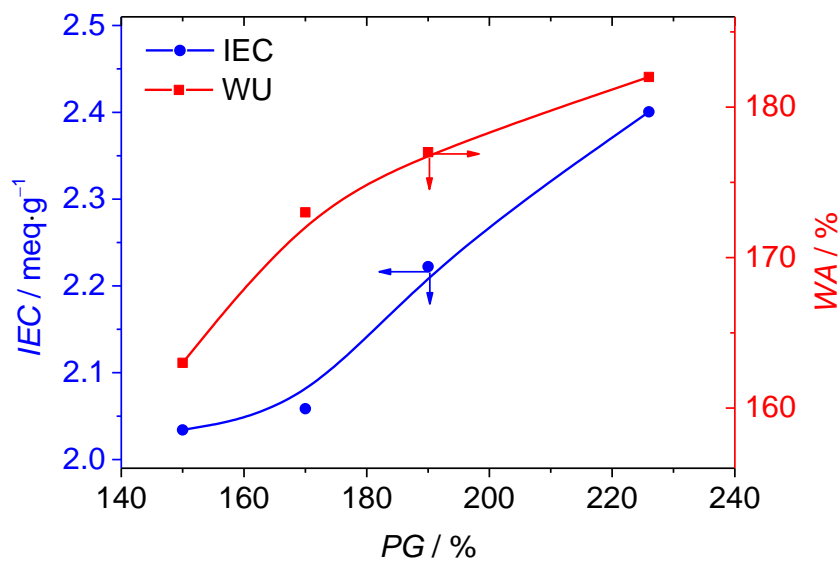


Abbildung 51: Auftragung der ICE und WA gegen  $PG$  für die Nafion 117 Membran und sulfonierter ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Membranen,  $F_{\text{GMA}} = 0.83$

#### 4.2.3.6 Brennstoffzellen-Messungen

Der Ablauf der Brennstoffzellentests ist so angelegt, dass ein stabiler Zustand der untersuchten Membranen erreicht wird, der auch dem Langzeitverhalten der Membran entspricht. Das wird insbesondere durch die einstündige Messung bei 0.4 V erreicht, bei der durch den hohen Strom eine maximale Protonenleitung stattfindet. Dabei wird auch die MEA konditioniert und es verbindet sich beispielsweise die Gasdiffusionselektroden fest mit der Membran. Die PEM

Proben sind mit folgendem standardisierten Messregime in der H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> PEM–BZ gemessen:

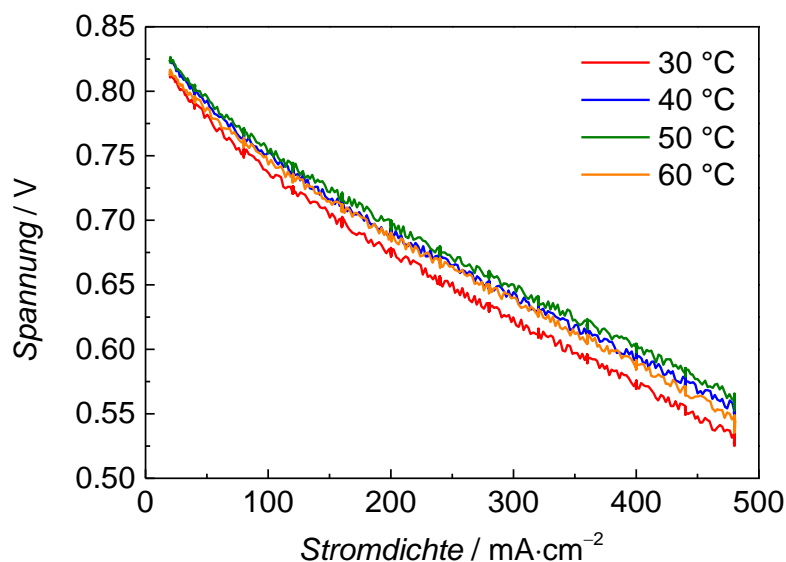
1. Polarisationskurve von 0.28 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.004 A·cm<sup>-2</sup>
2. Polarisationskurve von 0.48 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.02 A·cm<sup>-2</sup>
3. Punktmessungen bei statischen Stromdichten von 0.52 A·cm<sup>-2</sup> bis 1.0 A·cm<sup>-2</sup> in Schritte von 0.04 A·cm<sup>-2</sup>
4. 1 h Dauermessung bei konstanter Spannung von 0.4 V und variabler Stromdichte
5. Polarisationskurve von 0.48 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.02 A·cm<sup>-2</sup>
6. 6 h Dauermessung bei konstanter Stromdichte von 0.2 A·cm<sup>-2</sup>
7. Polarisationskurve von 0.48 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.02 A·cm<sup>-2</sup>
8. 1 h Dauermessung 0.2 A·cm<sup>-2</sup> mit variierten Betriebstemperaturen
9. Polarisationskurve von 0.48 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.02 A·cm<sup>-2</sup> im betrachteten Temperaturbereich

Die PEM wurden in H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> PEM–BZ in einem Temperaturbereich von 30 bis 60 °C ohne zusätzlichen Befeuchtungsapparat gemessen. Bei niedriger Spannung bzw. hoher Stromdichte wurde eine maximale Protonenleitfähigkeit erreicht. Die Messung konditioniert die MEA und führt zu einer optimalen Verbindung zwischen der GDE und der PEM [159-161]. Erst danach wird die Leistung der MEA als konstant betrachtet und die Einflussparameter bewertet.

Für die NT–PEM wurden Monomere auf zwei verschiedene Gerüstpolymermembranen (ETFE und FEP) gepfropft. Die auf ETFE gepfropften Membranen zeigen sehr eine gute mechanische Stabilität, im Gegensatz dazu sind die auf FEP gepfropften Membranen mechanisch instabil. Beim Aufbau der MEA wurden die FEP basierenden Membranen beschädigt. Aus diesem Grund wurden nur die auf ETFE gepfropften Membranen in der Brennstoffzelle charakterisiert. Eine Membran aus dem System ETFE–g–P(GMA) und drei Membranen aus

dem System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) mit konstanter GMA/HEMA Zusammensetzung von 83/17 mol. % und variiertem *PG* wurden in der H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> PEM-BZ gemessen. Zusätzlich wurde Nafion 117 als Referenz in der H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> PEM-BZ getestet.

Die Probe EG-8 ist ETFE-*g*-P(GMA) mit einem *PG* von 202 %. Die BZ-Messungen wurden bei vier Betriebstemperaturen durchgeführt, und aus den Polarisationskurven die Innenwiderstände der PEM bestimmt. Die aus den in Abbildung 52 dargestellten Polarisationskurven durch Linearisierung von 480 bis 4 mA·cm<sup>-2</sup> berechneten Innenwiderstände sind im betrachteten Temperaturbereich unverändert bei 20 mΩ. In den Dauermessungen zu sehen, dass die Leistungsdichte mit der Temperatur von 30 °C bis 50 °C ansteigt. Bei 60 °C wird ein stetiges Absinken der Leistungsdichte beobachtet, das wird von einem Wasserverlust verursacht. Bei dieser Temperatur wird weniger Produktwasser erzeugt als Wasser verdunstet. Deshalb sinkt während der Betriebszeit die Leistungsdichte.





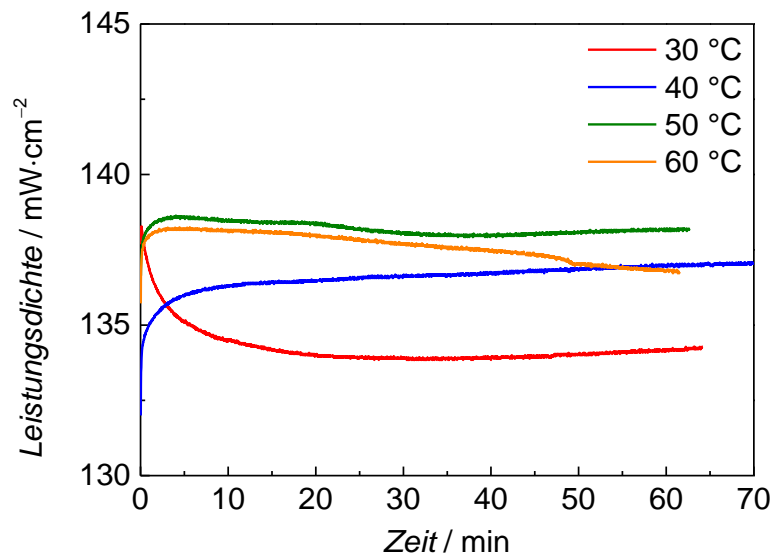


Abbildung 52: Brennstoffzellenmessungen bei verschiedenen Temperaturen der Probe EG-8 aus dem System ETFE-*g*-P(GMA), Polarisationskurven (oben) und Dauermessungen(unten)

In Tabelle 17 und Abbildung 53 werden die Ergebnisse der BZ-Tests der drei Membranen des Systems ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) bei 50 °C dargestellt. zusätzliche Informationen mit anderen Betriebstemperaturen sind im Anhang in Tabelle 35 zu finden. Die PEM zeigen bei 50 °C sehr geringe Innenwiderstände mit ca. 20 mΩ in den BZ-Messungen. Unter gleichen Bedingungen ist der Innenwiderstand der Nafion 117 Membran von 34 mΩ gemessen.

Bei den 5 stündigen Dauermessungen ist zu sehen, dass die Leistungsdichten bei allen Pfropfpolymermembranen höher als die der Nafion 117 Membran sind. Die Probe EGH-39 aus dem System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) mit dem höchsten *PG* von 347 % zeigt auch die höchste Leistungsdichte von 132 mW·cm<sup>-2</sup>. Diese Leistungsdichte ist nur 5 % geringer als die Leistungsdichte der Probe EG-8 aus dem System ETFE-*g*-P(GMA). Im Vergleich zum Homopolymer, ist die ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Polymermembran weicher und begünstigt eine gute Kontaktierung zwischen die Elektroden.

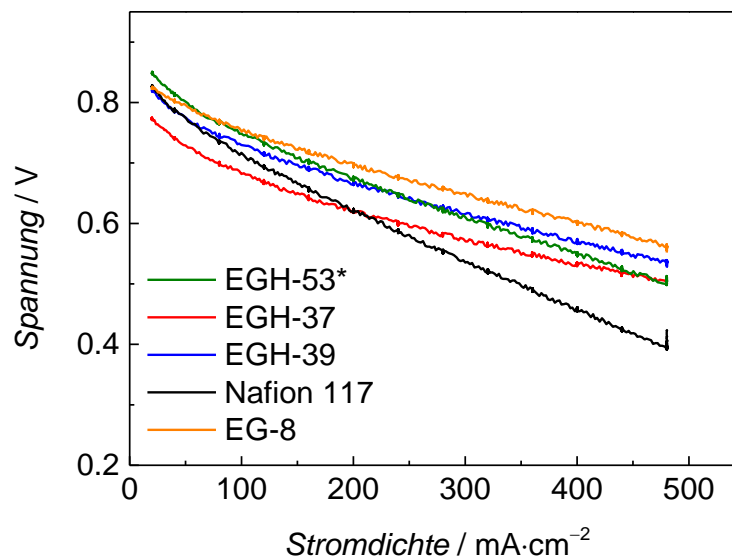
Deshalb wurde ein guter Kompromiss zwischen höher Leistungsdichte und guter mechanischen Stabilität beim System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) mit einem HEMA-Gehalt von 17 mol. % gefunden.

Tabelle 17: Brennstoffzellemessung der PEM bei 50 °C

Probe	PG / %	GMA Gehalt	Dicke / mm	Leistungsdichte / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Innenwiderstand *) / $\text{m}\Omega$
EG-8	202	1	0.160	138	20
EGH-53*	199	0.83	0.140	129	22
EGH-37	217	0.83	0.143	129	22
EGH-39	347	0.83	0.245	132	21
Nafion 117	—	—	0.211	123	34

\*) Linearisierung im Bereich von 480 bis 4  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

EGH-53\*) Wiederholungsversuch der Probe EGH-53



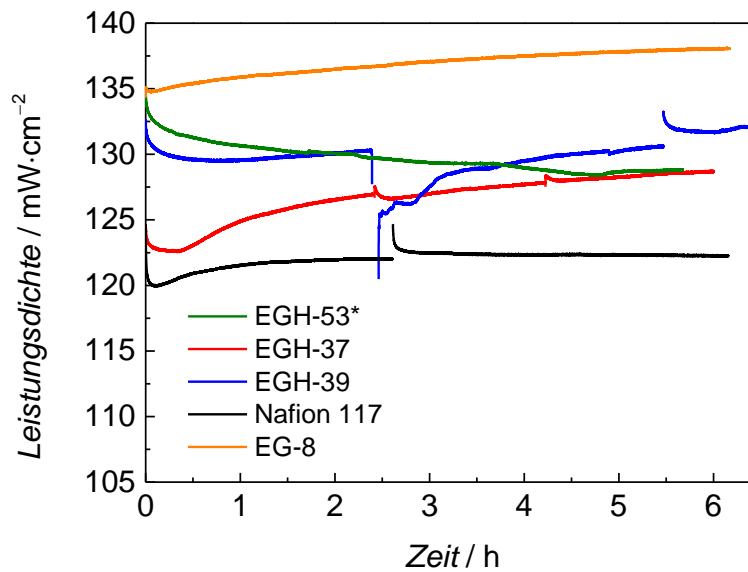


Abbildung 53: Brennstoffzellenmessungen der PEM bei 50 °C, Polarisationskurven (oben) und Dauermessungen (unten)

#### 4.2.3.7 VRFB–Messungen

In den VRFB–Tests wurden die vier in Tabelle 16 zusammengestellten Membranen aus dem System ETFE–*g*–P(GMA–*co*–HEMA) und als Referenz eine Nafion 117 Membran gemessen. Die Messungen wurden am EFZN von Dr. Antonio Rodolfo dos Santos durchgeführt. Die vier Membranen haben eine Zusammensetzung GMA und HEMA im Copolymer von 83/17 mol. %, und Pfropfgrade, wie in Abbildung 54 zu sehen, von 150 %, 170 %, 190 % und 222 %. Aufgrund der verschiedenen *PG* werden unterschiedliche ETFE–Gehalte in den sulfonierten Membranen berechnet. Die ETFE–Gerüstfolie ist für Protonen nicht leitfähig, deshalb werden die Innenwiderstände bzw. die Leistungsdichte der VRFB dieser Membranen wesentlich von den ETFE–Gehalten beeinflusst.

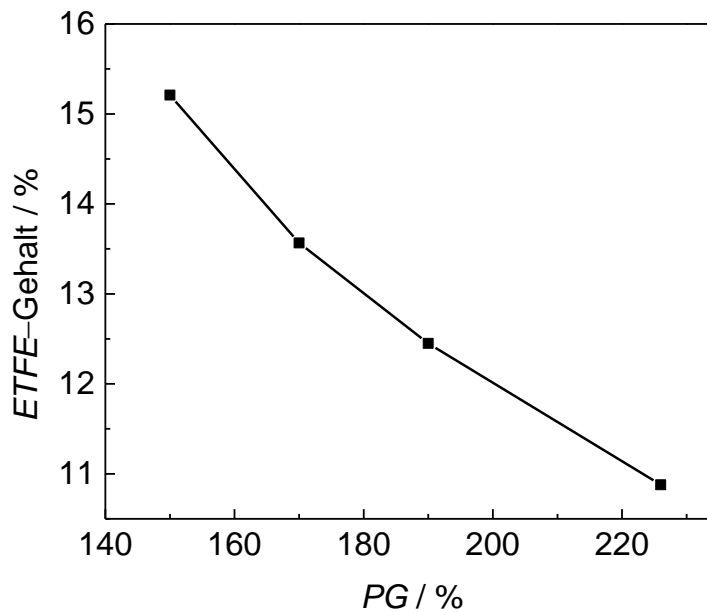


Abbildung 54: Verhältnis zwischen *PG* und ETFE-Gehalt, System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA)

Alle Messungen wurden bei gleichen Messbedingungen durchgeführt. Nach einem Ladevorgang der VRFB wurde eine Polarisationskurve aufgenommen. Es folgten 50 Lade-Entlade-Zyklen und zum Abschluss eine erneute Messung einer Polarisationskurve. Die in Abbildung 55 zusammengestellten Polarisationskurven zeigen, dass die gepfropften Membranen bei *PG* oberhalb von 170 % eine höhere Leistungsdichte als die kommerzielle Nafion 117 Membran erreichen. Eine maximale Leistungsdichte von  $387 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei 515 mV wird bei der Probe EGH-53 mit dem höchsten *PG* von 222 % beobachtet. In Abbildung 54 ist zu sehen, dass diese Membran einen niedrigen ETFE-Gehalt von 10.9 % hat, deshalb ist der Innenwiderstand niedriger als die der anderen drei Proben. Bei den Proben EGH-4h und EGH-3h wurden viel niedrige erreichbare Leistungsdichten mit jeweils  $330 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  und  $315 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  gemessen, da die ETFE-Gehalte in den drei Membranen viel größer als in Probe EGH-53 sind. In der Probe EGH-53-2h mit einem *PG* von 150 % ist der ETFE-Gehalt mit 15.7 % am höchsten, deshalb wurde in der VRFB-Messung

eine Leistungsdichte von nur  $256 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreicht. Als Referenz wurde die Nafion 117 Membran mit derselben Messbedingung charakterisiert. Die höchste Leistungsdichte der Nafion 117 Membran liegt bei  $291 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , das ist ca. 25 % niedriger als in Probe EGH-53. Am Anfang der Polarisationskurve beträgt der Ladezustand (English: State of Charge, SOC) immer 100 % bei einer Ruhespannung von 1.65 V. Nach der Aufnahme der Polarisationskurve sinkt der SOC zu 90.5 %, 87.9 %, 87.0 % und 85.0 % jeweils für die Proben Nafion 117, EGH-53-3h, EGH-53-4h und EGH-53, da mit steigender Leistungsdichte auch eine stärkere Entladung erfolgt.

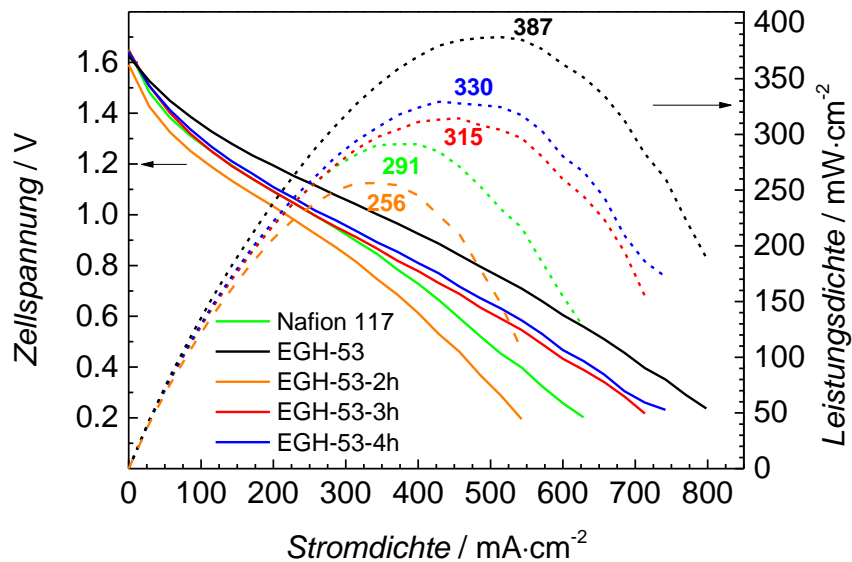


Abbildung 55: Polarisationskurven vor den Lade-, Entlade-Zyklen, Messungen: Dr. Antonio Rodolfo dos Santos, EFZN

Nach 50 Lade-, Entlade-Zyklen wurden die Membranen EGH-53-4h und als Referenz Nafion 117 noch einmal in einer Polarisationskurve getestet. Der Vergleich der Polarisationskurven vor und nach den 50 Zyklen ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Steigungen der Polarisationskurven vor und nach den 50 Lade-, Entlade-Zyklen für beide Proben verändern sich nicht, d.h. die Widerstände beider Membranen wurden nicht durch diese Zyklen beeinflusst.

Die maximale erreichbare Leistungsdichte für beide Membranen ist nach den 50 Lade-, Entlade-Zyklen gesunken. Das kann auf einen "Crossover" Effekt zurückgeführt werden. Es bedeutet, dass bei der Lade-, Entlade-Prozedur eine kleine Menge Vanadiumionen und auch Wasser durch die Membran von der Anodenseite zur Kathodenseite permeabiliert sind.

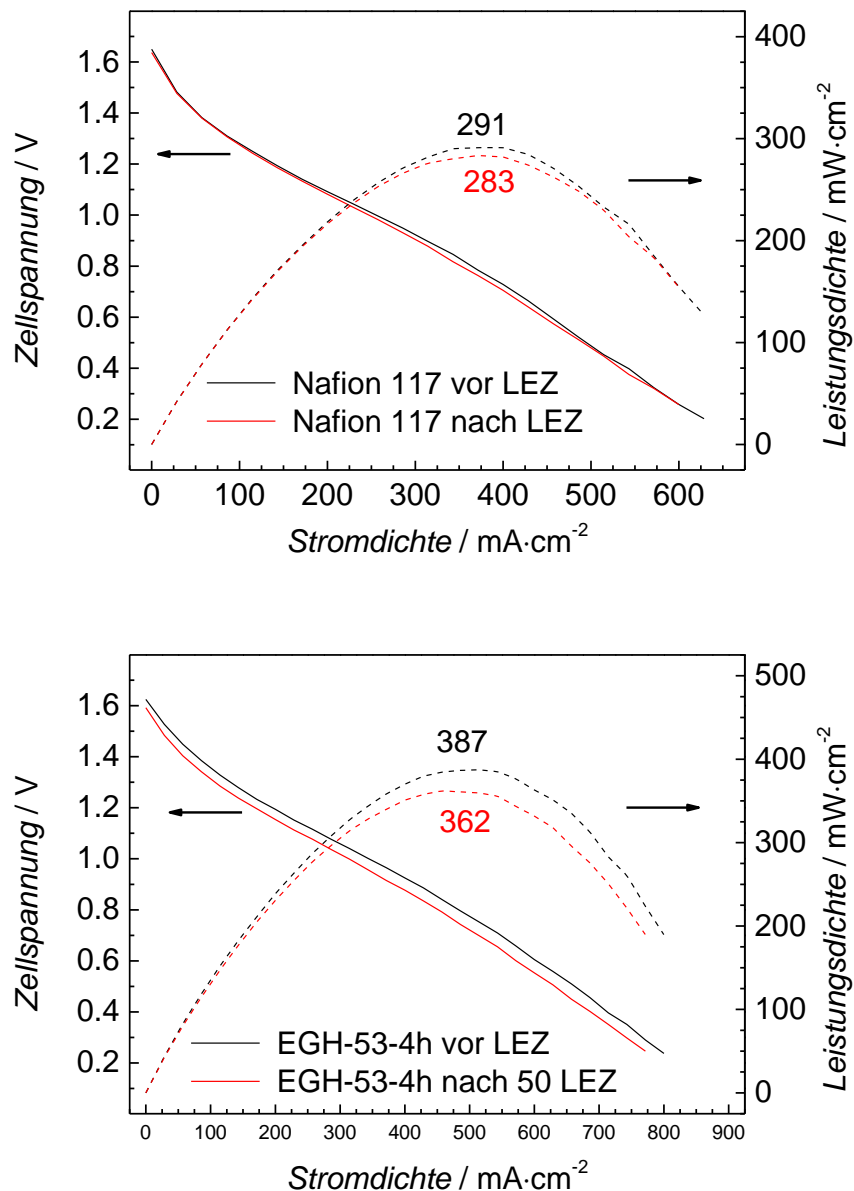


Abbildung 56: Polarisationskurven vor und nach 50 Laden-, Entlade-Zyklen in der VRFB, Nafion 117 (oben) und EGH-53-4h Membran (unten), Messungen: Dr. Antonio Rodolfo dos Santos, EFZN

Zur weiteren Untersuchung der Batterie Lade-, Entlade-Prozedur werden die Lade-, Entlade-Kurven bei einzelnen Zyklen in Abbildung 57 dargestellt. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Stromdichte von  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  durchgeführt. Deshalb ist die zur Entladung benötigte Zeit direkt proportional zur Energiekapazität der Batterie. Es ist zu sehen, dass für alle Proben diese Zeit mit den Zyklen sinkt. Beim ersten Zyklus benötigen alle gepfropften Membranen mehr Zeit als die Nafion 117 Membran. Bei der Nafion 117 Membran werden 3.2 Stunden für das Entladen benötigt, dem gegenüber erreichen die gepfropften Membranen 3.6 Stunden. Das kann auf die unterschiedliche Dicke der Membranen zurückgeführt werden. Die Dicke der Membranen vom System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) ist ein Drittel dünner, als die Nafion 117 Membran, bei der die Dicke 170  $\mu\text{m}$  beträgt. Dem gegenüber zeigen die gepfropften Membranen sehr starke Abnahme der Entladezeit während der Zyklen. Nach 50 Zyklen sinken die Entladezeiten der Proben EGH-53-3h, EGH-53-4h und EGH-53 auf jeweils 0.5, 1.4 und 0.5 Stunden, während die Entladezeit von Nafion 117 von 3.2 auf 2.4 Stunden sinkt. Dieser Effekt ist vom Crossover der Vanadiumionen und dem Wassertransport von der Anode- zur Kathodenseite durch die Membran verursacht. Der Wassertransport führt zu einer Ungleichgewicht und Verdünnung des Elektrolyten [162]. Die beste VRFB-Leistung der gepfropften Membranen wird bei der Membran EGH-53-4h mit einem *PG* von 190 % beobachtet. Das Crossover ist relativ klein, deshalb wird der kleinste Zeitabfall gemessen.

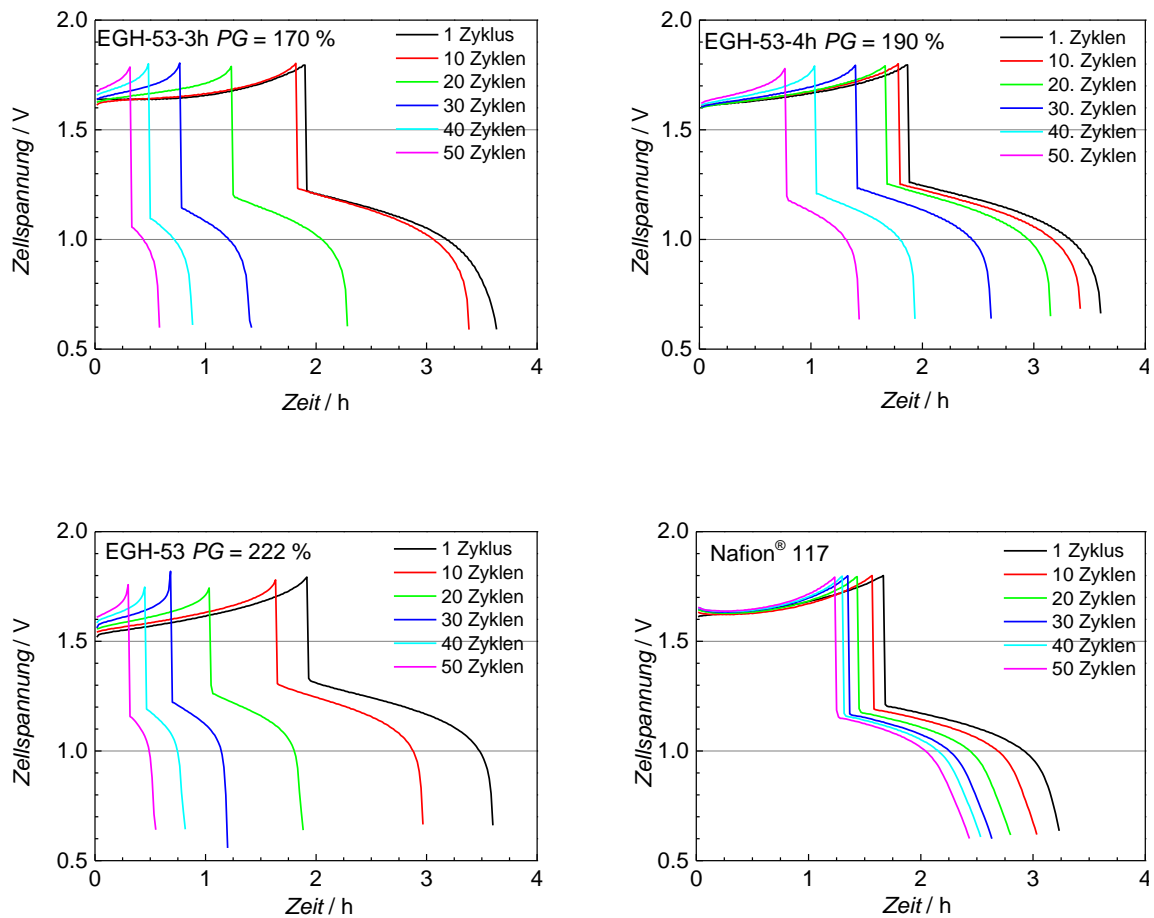


Abbildung 57: Lade-, Entlade-Kurven der VRFB bei einer konstanten Stromdichte von  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  Messungen: Dr. Antonio Rodolfo dos Santos, EFZN

Die gemessenen Effizienzen der ersten 50 Zyklen für die Membranen EGH-53-3h, EGH-53-4h, EGH-53 und Nafion 117 sind in Abbildung 58 dargestellt. Die Membranen aus dem System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) zeigen eine stärkere Abnahme in Coulomb-Effizienz im Vergleich zur Nafion 117 Membran. Für die gepfropften Membranen wird die beste Coulomb-Effizienz in der Probe EGH-53-4h gefunden, hier wird auch die geringste Abnahme der Coulomb-Effizienz gemessen, welche die Crossover-Effekt und Wassertransport beschreibt. Die Probe EGH-53 mit einem *PG* von 222 % zeigt einen deutlichen Crossover-Effekt, aber die höchste Spannungseffizienz (73 %)



wird bei dieser Membran gefunden. Eine hohe Spannungseffizienz kann auf den geringen ohmschen Widerstand der Membran zurückgeführt werden [163].

Die Probe EGH-53 hat zu Beginn die höchste Spannungseffizienz, allerdings sinkt die Spannungseffizienz während Lade-, Entlade-Zyklen ab. Andererseits zeigt die EGH-53-4h Membran eine niedrigere Spannungseffizienz von 68 %, aber diese ist sehr stabil während der Zyklisierung.

Die Energie-Effizienz ist das Produkt von der Coulomb-Effizienz und der Spannungseffizienz und sie stellt die allgemeine Effizienz der VRFB. Die Membran EGH-53-4h mit einem  $PG$  von 190 % scheint ein guter Kompromiss mit hoher Ionenleitfähigkeit, kleinem ohm'schen Widerstand und geringem Crossover-Effekt zu sein. Die Energie-Effizienz der Probe EGH-53-4h beträgt ca. 67 % und liegt im Bereich von Nafion 117.

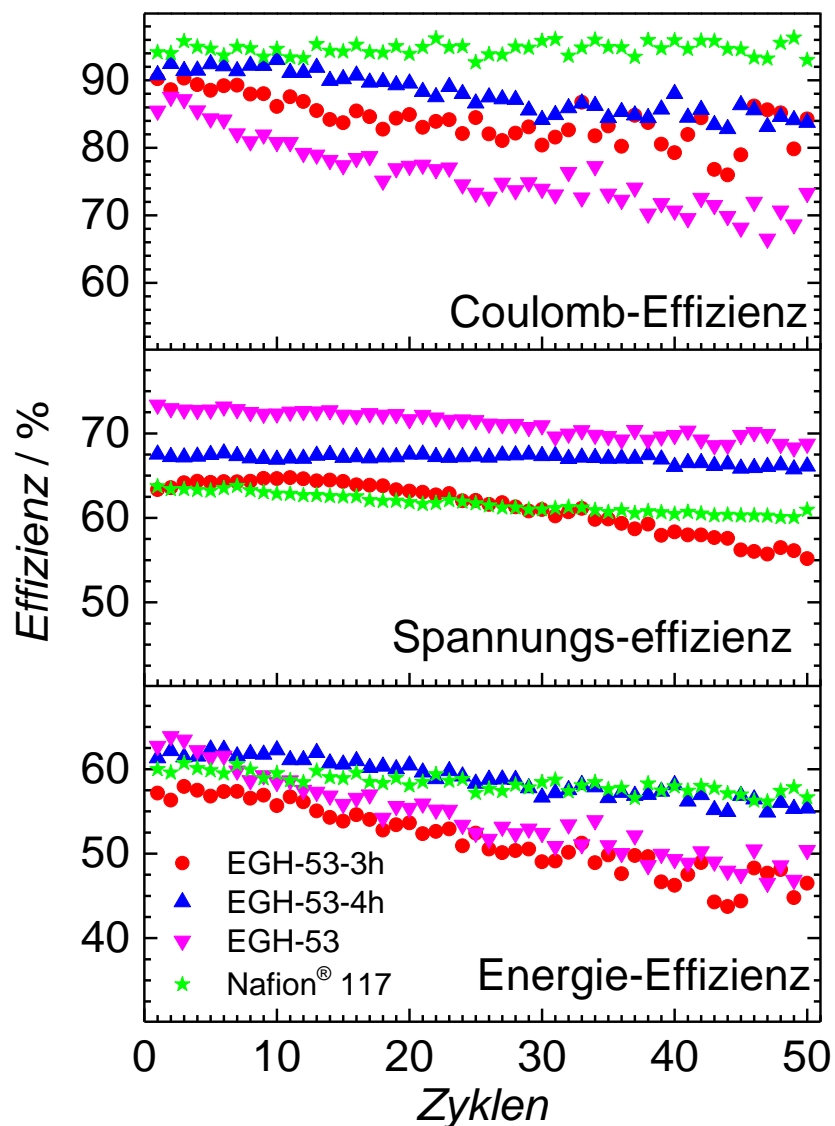


Abbildung 58: Coulomb- (oben), Spannung- (mittel) und Energie- (unten) Effizienz für die Membranen mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

#### 4.2.3.8 Fazit

Für die Anwendung in NT-PEM-BZ und VRFB wurden GMA und HEMA auf verschiedene Polymergerüstmembranen gepfropft, und anschließend wurden die gepfropften Membranen sulfoniert. Beim System ETFE-*g*-P(GMA) wurden sehr hohe *PG* und Leistungsdichte erreicht. Der Nachteil des Systems ist die limitierte mechanische Stabilität aufgrund des GMA. Deshalb wurde HEMA als

Comonomer im System eingebaut. Die Copolymerisationsparamter von GMA und HEMA in der Pfropfpolymerisation wurden untersucht. Nach der Anwendung von statistischer Versuchsplanung wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zielgrößen *PG* und die spezifische Leitfähigkeit untersucht. Die fertigen Membranen mit unterschiedlichen Monomerzusammensetzung und *PG* wurden in BZ und VRFB charakterisiert. Alle Membranen zeigen sehr hohe und stabile BZ und VRFB Performance. Bessere Performance im Vergleich zur Nafion 117 Membranen als Referenz wurde beobachtet.

### 4.3 Herstellung und Charakterisierung der HT-PEM ohne basischen Funktionalität in den Monomeren

#### 4.3.1 Einleitung

Nach der Aktivierung der ETFE Rückgratfilme wird das neutrale Methacrylat-Monomer HEMA mit zwei nicht basischen Acrylaten AA und HEA auf ETFE Filme pfropfpolymerisiert. Diesem Ansatz folgend wurden zwei PEM-Typen, HEMA/AA [ 164 ] und HEMA/HEA [47], hergestellt. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf den *PG* wurden mittels der statistischen Versuchsplanung untersucht. Die Synthesewege sind in Abbildung 59 illustriert.

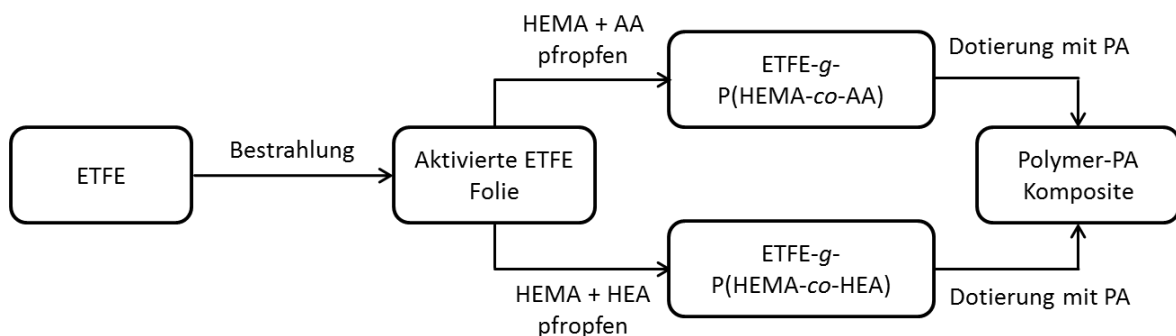


Abbildung 59: Synthesewege zur Herstellung der Polymer-PA Komposit

### 4.3.2 Lösungspolymerisation HEMA/AA

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Acrylsäure in Wasser ist stark abhängig von der Monomerkonzentration, dem Ionisationsgrad und der Art des Lösungsmittels [165-167]. Darüber hinaus beeinflusst die Monomerzusammensetzung bei der Copolymerisation die Polymerisationsgeschwindigkeit. Zuverlässige Informationen über die Kinetik der HEMA/AA Copolymerisationen sind nicht verfügbar. Deshalb wurden Lösungspolymerisationen von HEMA und AA in Wasser durchgeführt, um den Einfluss der Monomerzusammensetzung im Ansatz auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Die Lösungspolymerisation wurde in Wasser bei 60 °C durchgeführt. Der Volumenanteil Wasser betrug 0.8. AIBN mit einer Konzentration von  $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  wurde als Initiator verwendet. Der Molanteil AA im Ansatz ( $f_{\text{AA}}$ ) wurde von 0 bis 1 mit einem Intervall von 0.1 variiert. Alle 10 Minuten wurde eine Probe entnommen und damit wurden die Umsätze als Funktion der Reaktionszeit und Monomerzusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 und Abbildung 60 zusammengestellt.

Tabelle 18: Umsatz der HEMA/AA – Copolymerisation unter Variation der Comonomerzusammensetzung.  $c_{\text{AIBN}} = 0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 60\text{ °C}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$

$f_{\text{AA}}$	<i>Umsatz</i>					
	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
<b>0</b>	0.13	0.55	0.71	0.88	0.93	0.94
<b>0.1</b>	0.17	0.53	0.70	0.89	0.90	0.93
<b>0.2</b>	0.20	0.59	0.65	0.87	0.89	0.92
<b>0.3</b>	0.11	0.40	0.69	0.84	0.88	0.93
<b>0.4</b>	0.03	0.32	0.65	0.86	0.87	0.90
<b>0.5</b>	0	0.37	0.65	0.76	0.80	0.84
<b>0.6</b>	0.12	0.65	0.88	0.91	0.94	0.98
<b>0.7</b>	0.01	0.57	0.70	0.88	0.94	1
<b>0.8</b>	0	0.58	0.80	0.87	0.94	0.97
<b>0.9</b>	0.01	0.79	0.88	0.94	0.96	0.96
<b>1</b>	0	0.95	0.95	0.95	0.96	0.97

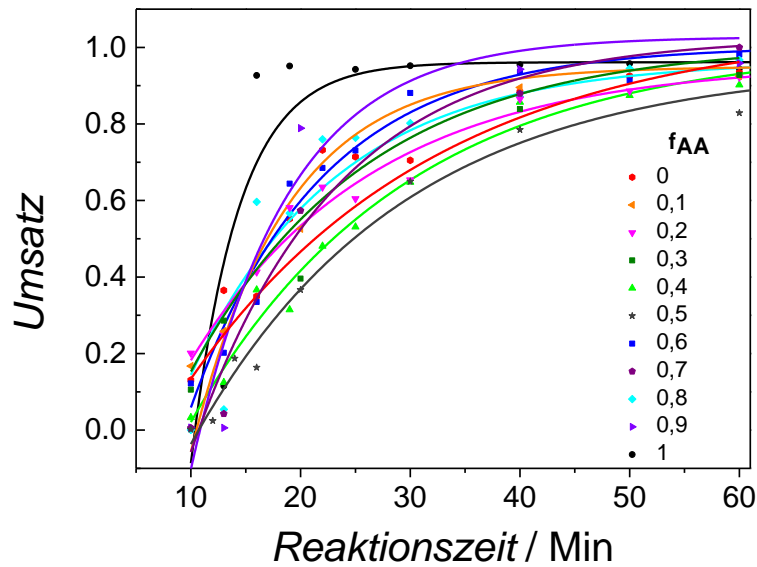


Abbildung 60: Umsatz als Funktion der Reaktionszeit unter Variation der Comonomerzusammensetzung

Die Copolymerisationen sind sehr schnell abgelaufen. Nach 30 Minuten erreichen die Umsätze bei allen Zusammensetzungen 0.6 und nach 60 Minuten erreichen die Umsätze nahezu 1. Aus den Steigungen der Kurven im Bereich vom Umsatz 0 bis 0.6 wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Copolymerisationen berechnet. Die Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion des Anteils AA im Ansatz ist in Abbildung 61 dargestellt.

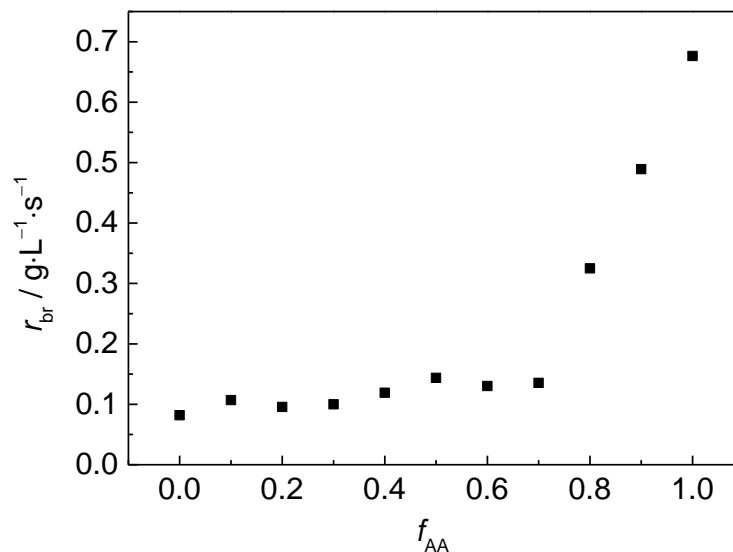


Abbildung 61: Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion von AA im Einsatz für die Lösungspolymerisation in Wasser,  $c_{\text{AIBN}} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Volumenanteil Wasser = 0.8

In Abbildung 61 ist ersichtlich, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Molanteil AA im Ansatz langsam steigt. Erst wenn AA im Ansatz 0.7 übersteigt, erhöht sich die Polymerisationsgeschwindigkeit drastisch.

Die Homopolymerisationsgeschwindigkeit von AA ist ca. 6-mal höher als die von HEMA. Der Unterschied kann auf die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit von Methacrylaten und Acrylaten zurückgeführt werden. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Methacrylats HEMA ist deutlich niedriger als der des Acrylatmonomeren AA [165,168]. Beispielsweise bei  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt der  $k_p$  für HEMA  $3367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [169], und bei  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt der  $k_p$  für AA schon  $111000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [170]. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient von AA variiert mit den Polymerisationsbedingungen (z.B. Temperatur, Konzentration, Umsatz, usw.) [165-167], und der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient von AA ist sehr hoch [165,171]. Diese gegenläufigen Trends können für ein eher moderaten Anstieg der Copolymerisationsgeschwindigkeit

bei  $f_{AA} < 0.7$  verantwortlich sein. Erst bei den hohen AA Gehalten steigt die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit drastisch an. Zusätzlich ist das AA Molekül im Vergleich zu HEMA kleiner. Aufgrund der geringen Molekülgröße bzw. niedriger sterischer Behinderung ist die Beweglichkeit von AA sehr groß. Deshalb erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit der AA-Homopolymerisation unter diesen Bedingungen  $0.68 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 4.3.3 Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation

#### 4.3.3.1 Pfropfpolymerisationen von HEMA und AA

##### *Pfropfpolymerisation auf verschiedene Gerüstfolien*

Bei der Pfropfpolymerisation wurde kein Initiator verwendet. Die Radikale wurden nur durch die Elektronenbestrahlung in der Gerüstmembran erzeugt, somit werden die Monomere nur auf die Gerüst Membran gepfropft. Um das Risiko der Radikalübertragung von der Membran zur Reaktionslösung zu vermeiden, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in niedrigem Bereich gehalten, und deshalb der Anteil von AA im Ansatz von 0.7 nicht überschritten. Außerdem ist die Pfropfpolymerisation bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit besser kontrollierbar.

Die Pfropfpolymerisationen wurden auf drei verschiedenen fluorierten Gerüstmaterialien durchgeführt: FEP, PVDF und ETFE. Alle Membranen wurden mit Elektronenstrahlung von 50 kGy aktiviert. Das Kohlenstoffgerüst ist im FEP vollständig und bei den ETFE und PVDF Membranen teilweise fluoriert. In Abbildung 62 werden die Pfropfgrade auf den drei verschiedenen Gerüstmaterialien dargestellt. Die Reaktionstemperatur war  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , der Molanteil AA war 0.5 und das Monomer / Lösungsmittel Verhältnis war 80/20 Vol. %.

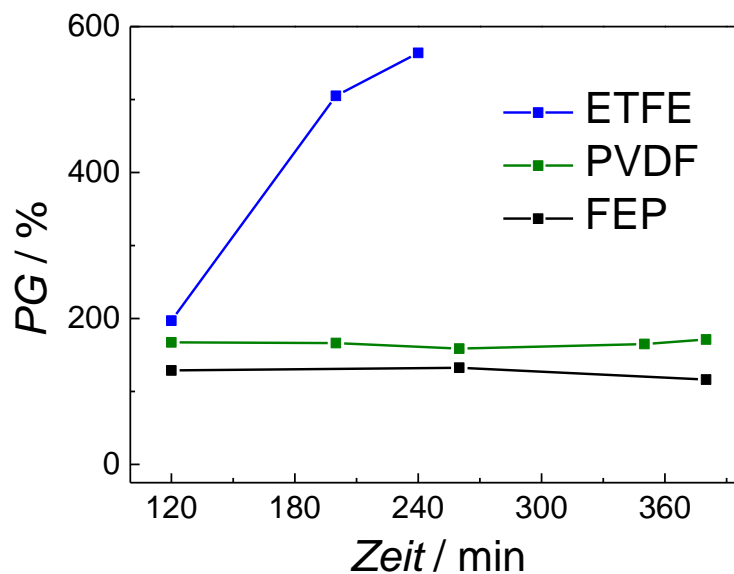


Abbildung 62: HEMA/AA Pfropfpolymerisation auf verschiedene Gerüstmaterialien,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $f_{\text{AA}} = 0.5$ , Monomer / Lösungsmittel Verhältnis = 80 / 20 Vol. %

Der erreichbare *PG* auf ETFE ist viel höher als auf den anderen zwei Membrantypen. Nach einer Reaktionszeit von 4 h erreicht der *PG* 519 %. Der *PG* auf der voll fluorierten FEP-Membran liegt bei ca. 116 %. Und bei PVDF ca. 171 %.

Im Vergleich zu FEP und PVDF zeigt die ETFE Membran eine sehr gute Quellbarkeit während der Pfropfpolymerisation, deshalb wurde sehr hohe *PG* bei ETFE erreichen. Die beobachteten Unterschiede können auch auf die Radikaldichte zurückgeführt werden. In Perfluoropolymeren ist die C–F Bindung viel stärker als die C–C Bindung. Deshalb findet bevorzugt die Spaltung von Hauptketten statt. Gleichzeitig erfolgt eine "Rekombination" der C–C Bindungen aufgrund der strukturellen Unbeweglichkeit der Hauptkette ("Käfigeffekt") [172]. In teilfluorisierten Polymermembranen wurden neben den C–C Bindungen bevorzugt auch C–H bei der Bestrahlung gespalten. Die Bindungsdissoziationsenergie von C–H Bindung ist nicht viel höher als die der



C–C Bindung. Deshalb werden bei Bestrahlung auch zahlreiche C–H Bindungen gespalten. Die Bindungsdissoziationsenergie in Fluoropolymeren sind in Tabelle 1 zu sehen. Deshalb ist die Radikaldichte auf teilfluorierten Polymermembranen viel höher als in Perfluoropolymermembranen. Ein hoher *PG* ist die Voraussetzung für die Adsorption des Protonträgers Phosphorsäure. Deshalb wurde ETFE im Weiteren als Gerüstmembran ausgewählt.

### ***Statistische Versuchsplanung zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingung auf den PG***

Mit dem gepfropften Polymer wird die Phosphorsäure in die Polymer–Säure–Komposit eingebracht, deshalb ist der *PG* die Zielgröße der Pfropfprozedur. Um eine quantitative Beziehung zwischen den Reaktionsbedingungen und den *PG* sowie die Wechselwirkungen zwischen den experimentellen Parametern zu erkennen, wurde eine statistische Versuchsplanung eingesetzt. Mit dieser Arbeitsmethode sind diese Ziele mit einer sinnvollen Zahl von Experimenten erreichbar [173,174].

Der *PG* ist von 3 Einflussfaktoren beeinflusst: dem Molanteil AA im Ansatz ( $f_{AA}$ ), dem Volumenanteil des Lösungsmittels Wasser in der Reaktionslösung und der Dosis bei der Bestrahlung. Der Versuchsplan besteht aus einem  $2^3$  Faktorplan (8 Experimente, Sphäre 1), 4 Screening–Experimenten auf den Hauptachsen (Sphäre 2), einem Zentralkpunkt (Sphäre 0) und 8 zusätzlichen Experimenten zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die Variablefaktoren und die Variableschritte sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Level der unabhängigen Faktoren und die damit verbundenen experimentellen Bedingungen, \*) Screening–Experimente bei Level  $\pm 2$  in Bezug auf x1 wurden nicht durchgeführt

Variable	Factor	Faktor Ebene				
		−2	−1	0	+1	+2
<i>Bestrahlungsdosis/ kGy</i>	$x_1$	*)	50	100	150	*)
$f_{AA}$	$x_2$	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$V_{H_2O}$	$x_3$	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3

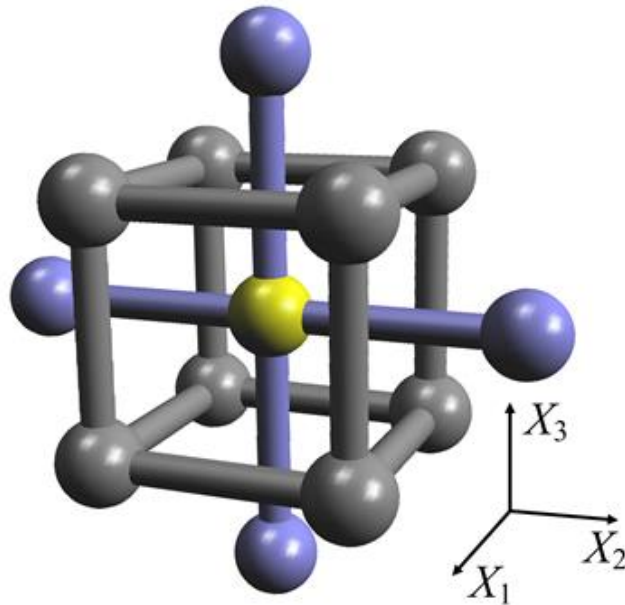


Abbildung 63: statistische Versuchsplanung

In Abbildung 63 wird der Versuchsplan schematisch dargestellt. Die grauen Punkte sind die des  $2^3$  Plans, die blauen Punkte sind die Screening-Experimente auf den Hauptachsen und der gelbe Punkt ist der Zentralpunkt. Die Einflussfaktoren  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  sind jeweils die Dosis bei der Bestrahlung, der Molanteil AA im Ansatz ( $f_{AA}$ ) und der Volumenanteil des Lösungsmittels Wasser in der Reaktionslösung ( $V_{H_2O}$ ). In Tabelle 20 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 20:  $PG$  in Abhängigkeit von den drei Einflussfaktoren, Vergleich Experiment–Modell

Modell	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Sphäre	Bestrahlungs-dosis / kGy	$f_{AA}$	$V_{H_2O}$	$PG^{exp.}$ / %	$PG^{modell}$ / %
Zentral	0	0	0	0	100	0.5	0.2	505	487
Zentral	0	0	0	0	100	0.5	0.2	519	487
Zentral	0	0	0	0	100	0.5	0.2	481	487
Zentral	0	0	0	0	100	0.5	0.2	475	487
Zentral	0	0	0	0	100	0.5	0.2	457	487
$2^3$	-1	-1	-1	1	50	0.4	0.15	64	36
$2^3$	-1	-1	-1	1	50	0.4	0.15	75	36
$2^3$	1	-1	-1	1	150	0.4	0.15	96	90
$2^3$	-1	1	-1	1	50	0.6	0.15	90	158
$2^3$	1	1	-1	1	150	0.6	0.15	239	212
$2^3$	-1	-1	1	1	50	0.4	0.25	463	472
$2^3$	1	-1	1	1	150	0.4	0.25	577	526
$2^3$	-1	1	1	1	50	0.6	0.25	233	221
$2^3$	1	1	1	1	150	0.6	0.25	191	275
Axial	0	-2	0	2	100	0.3	0.2	418	425
Axial	0	-2	0	2	100	0.3	0.2	376	425
Axial	0	2	0	2	100	0.7	0.2	299	295
Axial	0	2	0	2	100	0.7	0.2	323	295
Axial	0	2	0	2	100	0.7	0.2	318	295
Axial	0	0	-2	2	100	0.5	0.1	29	44
Axial	0	0	2	2	100	0.5	0.3	599	543

Im Versuchsmodell wird der Molanteil  $f_{AA}$  von 0.7 nicht überschritten. Um einen hohen  $PG$  zu erreichen, wurde wenig Lösungsmittel eingesetzt. Die Pfropfpolymerisation wurde nur auf die Gerüstmembranen durchgeführt, die mit 50, 100 und 150 kGy aktiviert wurden. Die Membranen wurden nicht mit einer Dosis von 200 kGy bestrahlt, da zu viel Wärme während der Bestrahlung erzeugt wird, und damit viel Radikale verloren gehen. Eine Pfropfpolymerisation ohne Aktivierung (0 kGy) ist obsolet.

Die experimentellen Daten in Tabelle 20 wurden mit der Modellfunktion in Gleichung 27 gefittet, um die Koeffizienten zu bestimmen. Für die statistische Analyse wurde das Statistikprogramm R [175] verwendet.

$$PG^{modell} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2$$

$x_1$ : Bestrahlungsdosis Gl. 27

$x_2$ : Molanteil AA im Ansatz

$x_3$ : Volumenanteil des Wassers im Ansatz

Die Ergebnisse sind in Tabelle 21.

Tabelle 21: Ergebnisse der Regressionsrechnung zur Beschreibung des  $PG$

	<b><math>PG - model</math></b>	
<b>Koeffizient</b>	<b>Werte</b>	<b>P–Werte</b>
$a_0$	$-3.973 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
$a_1$	$1.320 \cdot 10^1$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
$a_2$	$6.596 \cdot 10^3$	$6.2 \cdot 10^{-6}$
$a_3$	$1.956 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-7}$
$a_{23}$	$-1.866 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
$a_{11}$	$-6.329 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
$a_{22}$	$-3.189 \cdot 10^3$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
$a_{33}$	$-1.934 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
	$R^2 = 0.963$ , adjusted $R^2 = 0.942$	

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Werten  $PG^{exp.}$  und den Modelldaten für  $PG^{modell}$  ist sehr gut, die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt. Alle P–Werte sind viel niedriger als 0.001, und ein hohes Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0.963 wurde erreicht und. Ein maximaler  $PG$  von 559 % wurde mit den Reaktionsbedingungen Bestrahlungsdosis = 100 kGy,  $f_{AA} = 0.5$  und  $V_{H_2O} = 0.2$  erreicht. Die berechnete  $PG$  mit dieser Reaktionsbedingung ist 487 %. Die zentralen Punkte in diesem Reaktionsmodell wurden 5–mal

wiederholt. Die  $PG$  des zentralen Punkts liegen zwischen 475 % und 519 %, und der berechnete Wert ist 487 %.

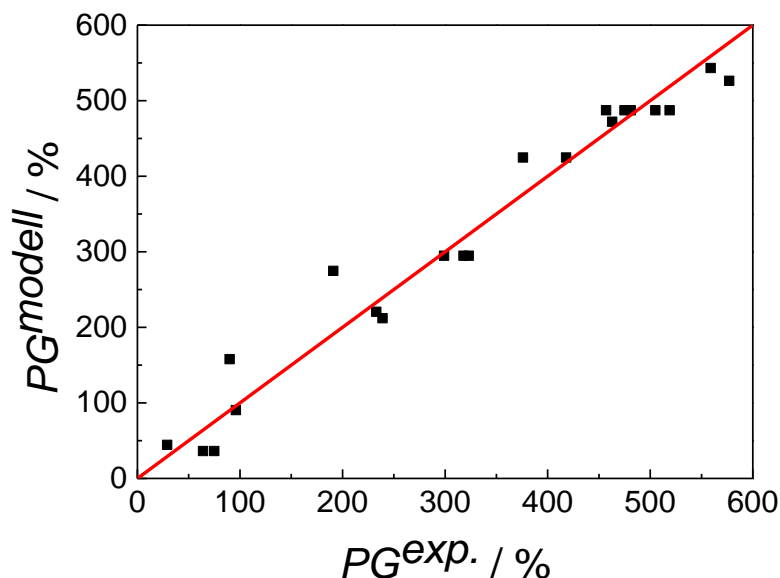


Abbildung 64: Korrelation zwischen berechneten und experimentell ermittelten Pfropfgraden

Um optimale Reaktionsbedingungen für hohe  $PG$  zu finden, wurden die Einflussfaktoren variiert und mit Gleichung 27 die entsprechenden  $PG$  berechnet. Die Modellprognosen der Pfropfgrade mit variierten Reaktionsbedingungen werden in Abbildung 65 dargestellt. In Abbildung 65, wurde der Einflussfaktor  $x_1$ , die Bestrahlungsdosis bei 100 kGy festgehalten, da hier die höchsten  $PG$  prognostiziert wurden. In Abbildung 65 ist zu sehen, dass die Pfropfpolymerisation von einem erhöhten Anteil Wassers im Ansatz begünstigt wird. Die beiden gepfropften Monomere sind im Wasser sehr gut löslich, d.h. die gepfropfte Membran ist im Wasser während des Pfropfens sehr gut gequollen. Somit wird die sterische Zugänglichkeit der Radikale für die Monomere verbessert. Je niedriger  $f_{AA}$  ist, desto höher wird  $PG$ . Es ist auch zu sehen, dass der hohe  $PG$  mit einem hohen Wassergehalt erreichbar ist. Der Zusammenhang von  $f_{AA}$  und  $V_{H_2O}$  ist auch in Tabelle 21 ersichtlich. Einen

signifikant Koeffizient  $a_{23}$  für den Kreuzungseffekt von  $x_2$  und  $x_3$  ( $f_{AA}$  und  $V_{H_2O}$ ) wird gefunden. Mit einem Ansatz von Acrylsäure  $f_{AA} = 0.3$  und 0.3 Wasser im Ansatz ( $V_{H_2O} = 0.3$ ) wird ein maximaler  $PG$  in der Prognose gezeigt.

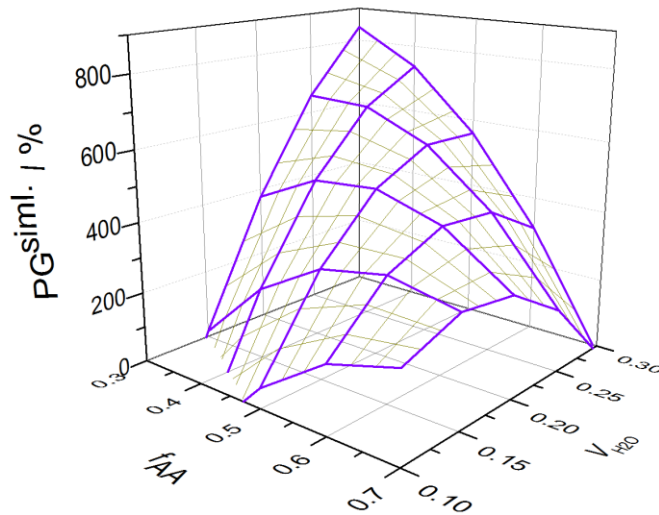


Abbildung 65: "Response Surface Graph" für  $PG$  bei konstanter Bestrahlungsdosis mit 100 kGy, abgeleitet von statistischer Versuchsplanung

### 4.3.3.2 Pfropfpolymerisationen von HEMA und HEA

#### *PG in Anhängigkeit von HEMA im Ansatz*

In diesem Abschnitt werden die Pfropfpolymerisationen von HEMA als Hauptmonomer mit HEA diskutiert. Zuerst wurde der Einfluss des Monomers im Ansatz auf  $PG$  untersucht. Hierzu wurde der Anteil an HEMA im Ansatz zwischen 0 und 1 in den Schritten von 0.1 variiert. Die Pfropfpolymerisation wurde in 40 Vol. % DMF auf 60 °C mit einer Reaktionszeit von 12 h durchgeführt. Die Bestrahlungsdosis der ETFE Folien beträgt 50 kGy. Bei Variation des HEMA-Ansatzes ist deutlich zu erkennen (Abbildung 66), dass der  $PG$  mit erhöhtem Anteil an HEMA im Ansatz steigt. Der maximal erreichbare  $PG$  mit 214 % liegt bei 100 % HEMA im Ansatz und im Gegensatz dazu der niedrigste  $PG$  liegt mit 34 % bei 100 % HEA im Ansatz. Deshalb zeigt

HEMA im Vergleich zu HEA eine höhere Pfropfpolymerisationsfähigkeit auf der aktivierten ETFE–Gerüstfolie.

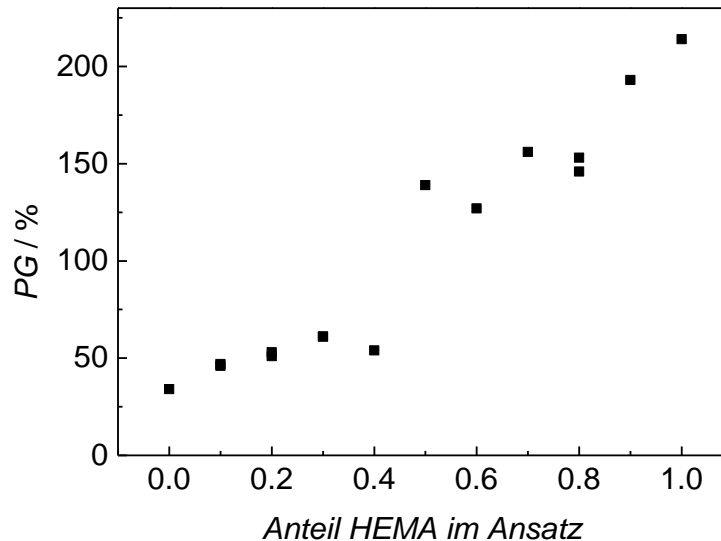


Abbildung 66: Verhältnis zwischen *PG* und HEMA im Ansatz bei der Pfropfpolymerisation für ETFE–g–p(HEMA–co–HEA), Bestrahlungsdosis = 50 kGy;  $V_{\text{DMF}} = 0.2$ ;  $T = 60\text{ °C}$ ; Reaktionszeit 12 h

### ***Bestimmung der Zusammensetzung***

Die Glasktemperaturen der hergestellten Pfropfpolymer Membranen wurden durch DSC Analyse bestimmt. Die Zusammensetzung des Pfropfpolymer wurde über die Glasktemperatur mit Hilfe der Fox–Gleichung (Gl. 13) ermittelt. Die Glasktemperaturen der beiden Pfropfpolymeren ETFE–g–P(HEMA) und ETFE–g–P(HEA) betragen jeweils:  $T_{g, \text{HEMA}} = 113.7\text{ °C}$  und  $T_{g, \text{HEA}} = 23.6\text{ °C}$ . In Tabelle 22 werden die *PG*, die Glasübergangstemperaturen sowie Molanteile von HEMA im Ansatz und im ETFE–g–P(HEMA–co–HEA) Pfropfpolymer zusammengefasst.

Tabelle 22:  $PG$ , Glasübergangstemperaturen sowie Molanteile von HEMA im Ansatz und im ETfE- $g$ -P(HEMA- $co$ -HEA) Pfropfpolymer, berechnet mit der Fox-Gleichung

<b>Probe</b>	<b><math>PG / \%</math></b>	<b><math>T_g / ^\circ C</math></b>	<b><math>f_{HEMA}</math></b>	<b><math>F_{HEMA}</math></b>
EHH0-1	34	23.6	0	0
EHH1-1	47	28.2	0.1	0.19
EHH2-1	53	35.5	0.2	0.40
EHH3-1	61	40.5	0.3	0.50
EHH4-1	54	46.2	0.4	0.59
EHH5-1	139	55.2	0.5	0.70
EHH6-1	127	68.6	0.6	0.81
EHH7-1	156	78.9	0.7	0.87
EHH8-1	153	90.5	0.8	0.93
EHH9-1	193	104.5	0.9	0.97
EHH10-1	214	113.7	1	1

Die Molanteile von HEMA im Ansatz und im Copolymer sind in Abbildung 67 und Tabelle 22 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass das HEMA vorzugsweise in das Pfropfpolymer eingebaut wird. Der Umsatz bei der Pfropfpolymerisation ist sehr gering ( $< 2\%$ ), deshalb ist von einer Monomermischung mit konstanter Zusammensetzung auch bei langen Reaktionszeiten auszugehen. Das ist eine notwendige Voraussetzung für die Bestimmung der  $r$ -Werte. Tabelle 23 zeigt die Copolymerisationsparameter von HEMA und HEA bei der Pfropfpolymerisation im Vergleich mit Literatur-Werten [176] aus einer photoinitierten Lösungspolymerisation von HEMA und HEA. Die rote durchgezogene Linie in der Abbildung 67 (oben) wurde mit den gefitteten  $r$ -Werten berechnet, und sie sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Abbildung 67 (unten) zeigt das Vertrauensintervall der bestimmten  $r$ -Werte mit einer statistischen Sicherheit von 95 %.



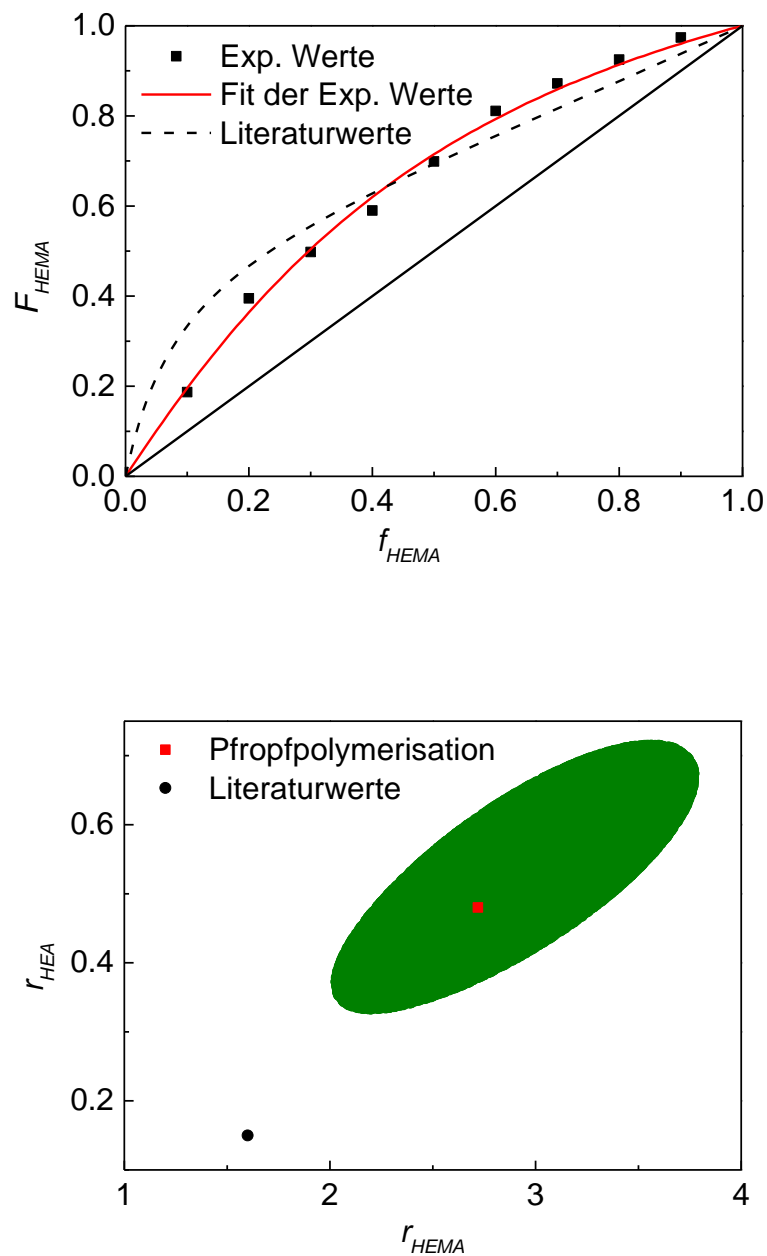


Abbildung 67: Copolymerisationsdiagramm für die Pffropfpolymerisation von HEMA und HEA auf ETFE Folien (oben) und Vertrauensintervall von  $r_{HEMA}$  und  $r_{HEA}$  bei der Pffropfpolymerisation (unten), Bestrahlungsdosis = 50 kGy; Monomer / Lösungsmittel Verhältnis = 80 / 20 Vol. %;  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Reaktionszeit 12 h

Tabelle 23: Copolymerisationsparameter von HEMA und HEA

Pfropfpolymerisation		Literaturwerte [176]	
$r_{\text{HEMA}}$	$r_{\text{HEA}}$	$r_{\text{HEMA}}$	$r_{\text{HEA}}$
2.72	0.48	1.60	0.15

Die  $r$ -Werte aus der Literatur beschreiben die experimentellen Daten bei hohen Ansätzen von HEMA gut. Im Gegensatz dazu gibt es bei niedrigen Anteilen von HEMA große Abweichungen zu den experimentellen Daten. In diesem Bereich sind die berechneten Anteile von HEMA im Copolymers deutlich höher als bei der Pfropfpolymerisation. Die Literatur  $r$ -Werte sind außerhalb des Vertrauensintervalls der für die Pfropfpolymerisation bestimmten  $r$ -Werte (Abbildung 67). Deshalb ist von einem unterschiedlichen Copolymerisationsverhalten auszugehen. Die Pfropfpolymerisation auf einer Membran und die radikalische Lösungspolymerisation sind sehr unterschiedlich. Bei der Pfropfpolymerisation auf die ETFE Membran werden Polymerketten an der Oberfläche und innerhalb des gequollenen ETFE Materials aufgebaut. Infolge dessen sind die Zugänglichkeiten für beide Monomere zu den aktiven Zentren unterschiedlich. Die lokalen Monomerkonzentrationen können sehr unterschiedlich zum ursprünglichen  $f_{\text{HEMA}}$  sein. Die bei der Pfropfpolymerisation bestimmten  $r$ -Werte werden im Weiteren für die Berechnung der HEMA/HEA Zusammensetzung verwendet.

#### 4.3.4 Dotierung mit PA

##### 4.3.4.1 Wechselwirkungen von HEMA und HEA mit PA

Die gepfropften Membranen sind nicht protonenleitfähig. Erst nach der Dotierung mit PA gewinnen die Membranen eine Protonenleitfähigkeit. Die dreiprotonige PA wird als ein idealer Protonenträger und Protonenleiter angesehen und zeigt selbst einen Ionisationseffekt. Unter Bildung von Phosphat-Anionen spielt die PA eine Rolle als Protonendonator und

Protonenakzeptor. Eine Protonenleitfähigkeit von reiner PA in Höhe von  $0.053 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  wird bei  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht [177,178].

Die Verbindung von PA zu HEMA und HEA ist auf zwei Wegen gewährleistet. Über die Wasserstoffbrückenbindungen werden dreidimensionale Netzwerke zwischen PA und den Carboxylgruppen der gepfropften Polymere gebildet. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen wird die PA kovalent an der Membran gebunden. Bei einer Kondensationsreaktion können Phosphorsäure-estergruppen von PA mit Hydroxylgruppen der Monomere HEMA und HEA gebildet werden [179]. Die Kondensationsreaktion ist in Abbildung 68 illustriert. Zusätzlich kann PA Dimere durch Wasserstoffbrückenbindungen bilden, diese Wechselwirkungsenergie ist noch stärker als die zwischen PA und den Monomeren. Deshalb kann die PA in der Membran immobilisiert werden [180,181].

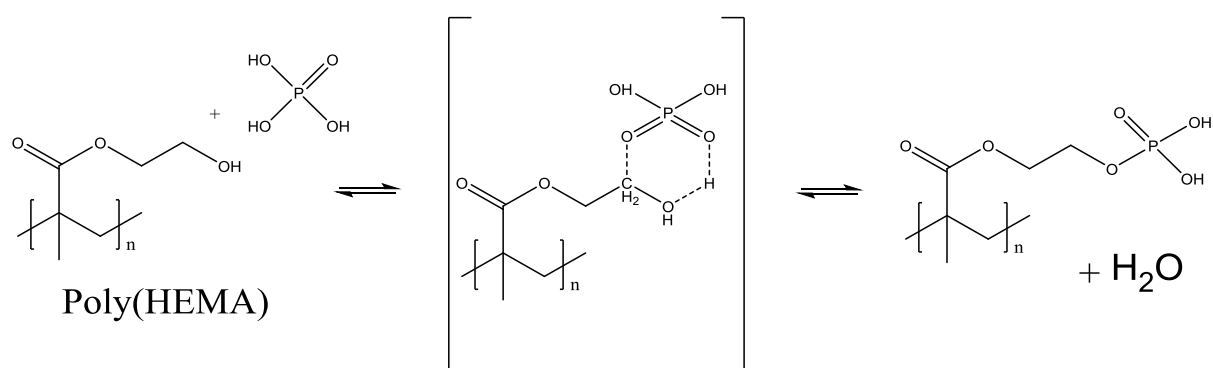


Abbildung 68: Kondensationsreaktion von PA mit Hydroxylgruppen [180]

In Abbildung 69 sind FTIR Spektren vom Monomer HEMA bzw. HEMA und PA nach 1 h bei  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Hier wird die Kondensationsreaktion von PA und Hydroxylgruppe beobachtet. Bei HEMA wird ein Signalpeak des primären Alkohols bei der Wellenzahl  $1080 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Nach der Kondensationsreaktion mit PA ist dieser Peak nicht mehr vorhanden, d.h. die Hydroxylgruppen des HEMA haben mit PA reagiert.

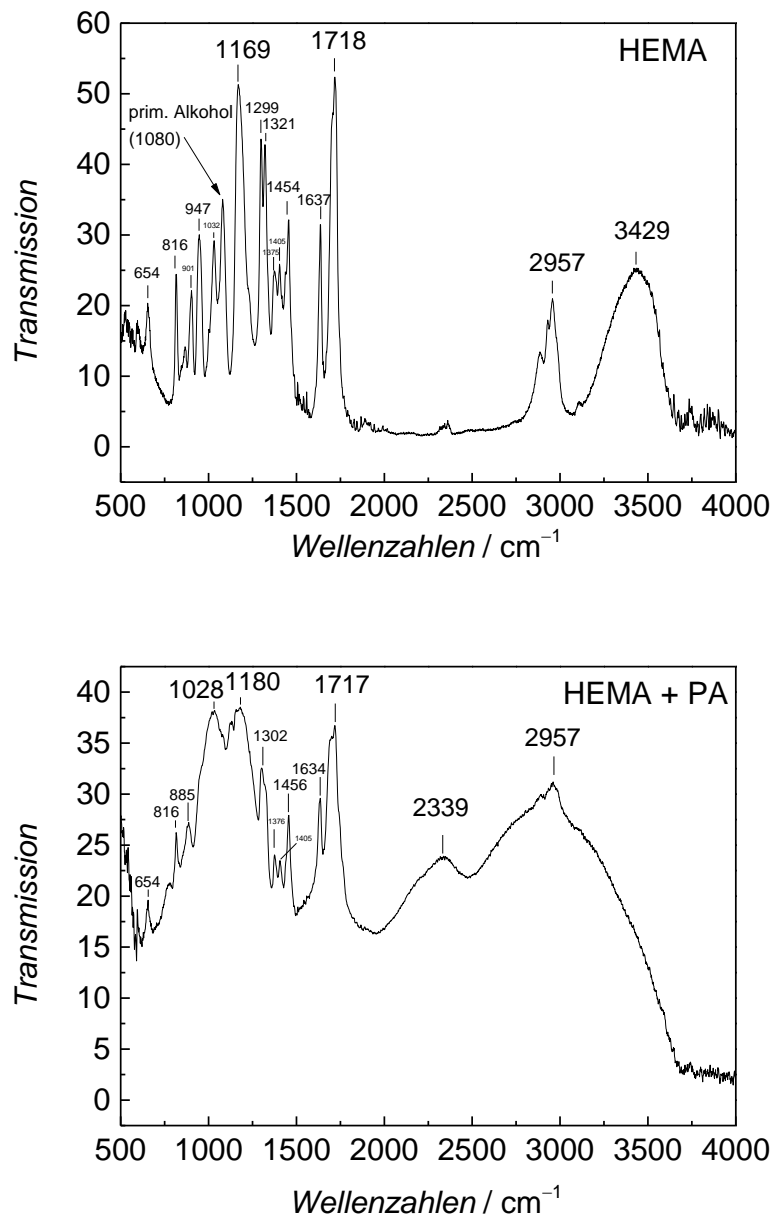


Abbildung 69: FTIR Spektroskopie von HEMA (oben) und HEMA mit PA nach 1h bei 120°C (unten)

### 4.3.4.2 Dotierung der Polymermembran ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-AA)

Das Monomer AA lässt sich sehr gut auf ETFE pfpfen. Bei der Pfropf-polymerisation von AA auf ETFE mit einer Bestrahlungsdosis von 100 kGy und Wassergehalt von 0.4 nach 6 Stunden wurde ein *PG* in der Höhe von 415 % erreicht. Andererseits ist die PA-Aufnahmefähigkeit von Poly(AA) limitiert, und

120

der *DL* betrug nur 157 %. Aufgrund des niedrigen *DL* wurde keine Leistung in der Brennstoffzellenmessung beobachtet. Deshalb wurde die Copolymerisation von AA und HEMA durchgeführt. Das Monomer HEMA begünstigt die PA-Aufnahmefähigkeit.

Das Schlüsselement der Polymer-Säure Komposit ist die PA, diese funktioniert als Protonenträger und Protonenleiter in der  $H_2 / O_2$  PEM-BZ, daher müssen die gepfropften Membranen mit PA dotiert werden. Das HEMA/AA Copolymersystem zeigt sehr hohe *PG* und *DL*. Der hohe *PG* und *DL* führen zu einem niedrigen ETFE-Gehalt im fertigen Polymer-Säure Komposit. Der ETFE-Gehalt in den fertigen Polymer-Säure Kompositen in Abhängigkeit von *PG* ist in Abbildung 70 dargestellt. Das gepfropfte Polymer ist erforderlich für die PA Sorption, deshalb ist ein hoher *PG* notwendig. Einerseits führt ein hoher *PG* zu einem sehr niedrigen ETFE-Gehalt. Andererseits wurden mit einem sehr niedrigen Gerüstpolymergehalt schlechte mechanische Eigenschaften der Membran-Säure-Komposit beobachtet. Für die weitere Verwendung der Membran-Säure-Komposit in Brennstoffzellen sind gute mechanische Eigenschaften sehr wichtig. Für diese Anwendung werden die Membranen mit einem ETFE-Gehalt zwischen 3 und 5 %, mit einem *PG* zwischen 330 und 520 % ausgewählt.

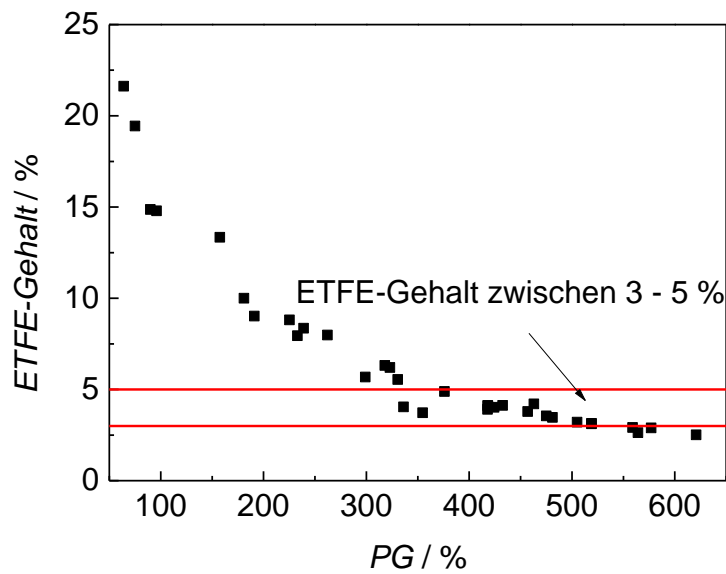


Abbildung 70: Abhängigkeit des ETFE-Gehalts von  $PG$  für ETFE-g-P(HEMA-co-AA)

Mit diesem Argument wurde die Reaktionsbedingung von  $f_{AA} = 0.5$ ,  $V_{H_2O} = 0.2$  und Bestrahlungsdosis in der Höhe von 100 kGy gewählt. Diese Reaktionsbedingungen sind auch der zentrale Punkt des Versuchsplans. Der  $PG$  in der Prognose der statistischen Versuchsplanung beträgt 487 %. Der Anstieg des  $PG$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei diesen Reaktionsbedingungen ist in Abbildung 71 dargestellt.

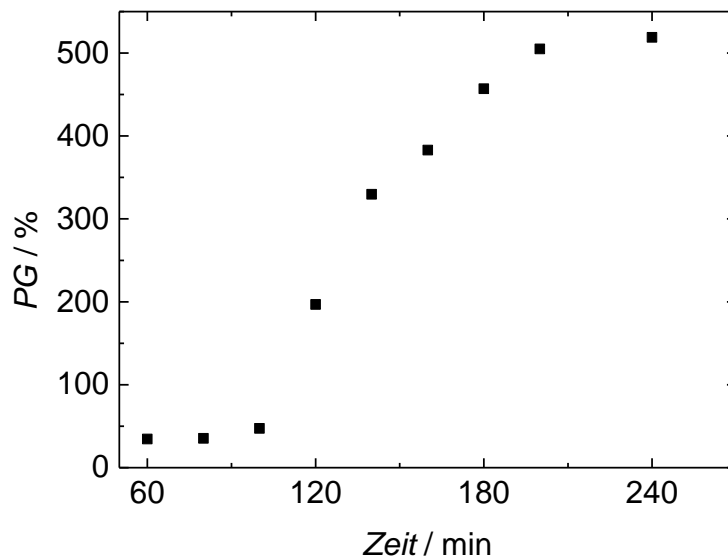


Abbildung 71:  $PG$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit,  $f_{AA} = 0.5$ ,  $V_{H2O} = 0.2$  und Bestrahlungsdosis = 100 kGy

Der  $PG$  bleibt bis zu einer Reaktionszeit von 100 Minuten ziemlich niedrig bei ca. 47 %. Danach beschleunigt sich die Pfropfpolymerisation. Die Pfropfgrade steigen sehr schnell mit der Reaktionszeit an. Nach ca. 4 Stunden wird ein maximaler Pfropfgrad von 519 % erreicht. Der starke Anstieg der  $PG$  nach einer Reaktionszeit von 100 Minuten kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Infolge der Pfropfpolymerisation quillt die ETFE Gerüstfolie und erhöht die Dimension der Membran wesentlich. Deshalb nimmt die Zugänglichkeit der Monomere zu den reaktionsaktiven Stellen in der Membran zu. Abbildung 72 zeigt den  $DL$  bei unterschiedlichen  $PG$ . Da beide gepfropfte Monomere sehr hydrophil sind, steigt der  $DL$  stetig mit dem  $PG$  an.

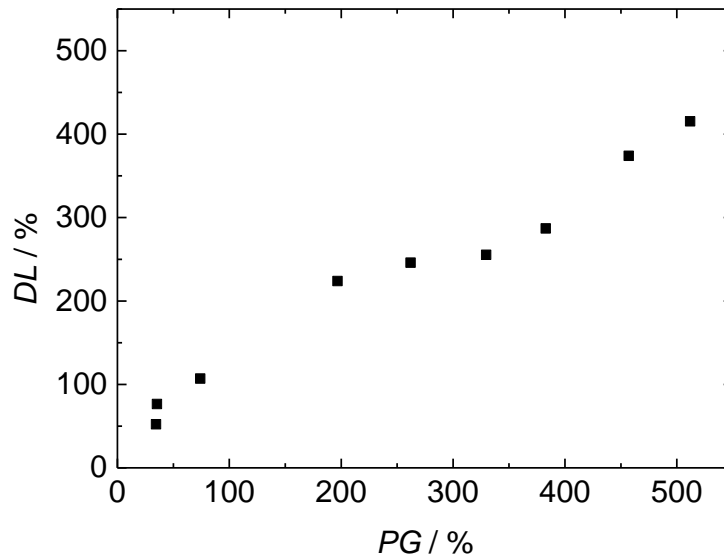


Abbildung 72:  $DL$  in Abhängigkeit vom  $PG$ ,  $f_{AA} = 0.5$ ,  $V_{H2O} = 0.2$  und Bestrahlungsdosis = 100 kGy

### 4.3.4.3 Dotierung der Polymermembran ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-HEA)

Das Gerüstpolymer ETFE ist sehr hydrophob, dagegen ist das gepfropfte Polymer hydrophil, deshalb steigt der  $DL$  bei den ETFE-*g*-(HEMA-*co*-HEA) Membranen kontinuierlich mit dem Pfropfgrad an (Abbildung 73 oben). Ein maximaler  $DL$  von bis zu 310 % wird bei einem  $PG$  von 156 % erreicht. Mit Erhöhung des  $PG$  und  $DL$  sinkt der ETFE-Gehalt in den Polymermembran-PA Kompositen von 39 % zu 9 %. Diese Verringerung des ETFE-Gehalts mit dem  $DL$  ist in Abbildung 73 (unten) gezeigt.



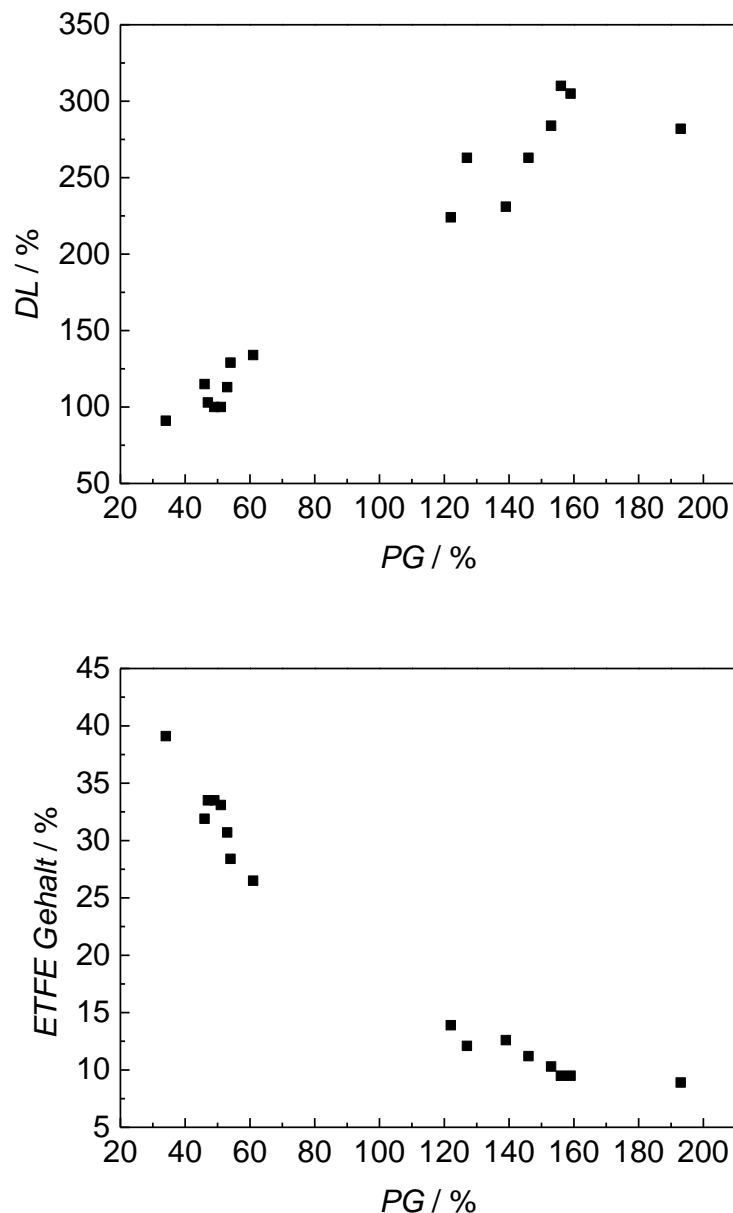


Abbildung 73: *DL* in Abhängig von *PG* (oben) und ETFE-Gehalt in Abhängigkeit von *PG* (unten) bei ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-HEA)

Das fertige Polymermembran-PA Komposit besteht wie in Abbildung 74 beispielhaft bilanziert bei einem hohen *DL* ganz überwiegend aus Phosphorsäure. Durch die Dotierung ändern sich die geometrischen Dimensionen der Membranen: die Fläche und auch die Dicke der Membran vergrößern sich um ca. 50 %. Der Masseanteil des ETFE-Gerüstpolymers nimmt mit steigenden *PG* und *DL* stetig ab und liegt bei den höchsten Werten von *PG* und *DL* im Bereich

von unter 10 %. Die Membranen mit einem hohen PA-Gehalt sind favorisiert für den Einsatz in der Brennstoffzelle, da die PA der aktive Protonenleiter ist.

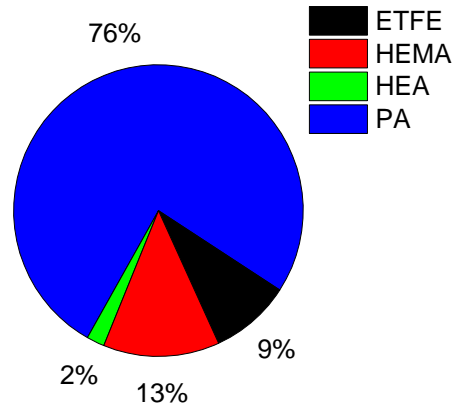


Abbildung 74: Zusammensetzung (Gew. %) der Polymermembran-PA Komposit  $PG=156\%$ ,  $DL=310\%$

Der ETFE-Gehalt der Polymermembran-PA Komposit ist für die mechanische Stabilität, den Widerstand und die Leistungsdichte im BZ-Test sehr bedeutet. Die Glasübergangstemperatur des gefropften Copolymers liegt unter der Betriebstemperatur der Brennstoffzellen, deshalb ist das ETFE Polymergerüst sehr wichtig für die Formstabilität der Pfropfpolymermembran. Andererseits leistet der ETFE Polymergerüst keinen Beitrag zur Protonenleitung, deshalb darf der Gehalt von ETFE nicht zu hoch sein.

Mit Hilfe der  $r$ -Werte ist die Zusammensetzung des gefropften Copolymers bekannt und deshalb lässt sich aus der summarischen Funktionsdichte  $\rho_P$  die Funktionsdichte jedes hydrophilen Monomers in der Membran ( $\rho_{HEMA}$ ,  $\rho_{HEA}$ ) bestimmen. Beide hydrophile Monomere sollten zur Aufnahme der PA bei der Dotierung beitragen. Deshalb ist es möglich, die Funktionsdichte der dotierten Phosphorsäure ( $\rho_{PA}$ ) als Funktion der Funktionsdichten der Monomere HEMA und HEA in der Membran zu beschreiben. Die lineare Modellfunktion (Gl. 28)

wurde an alle experimentellen Daten der Tabelle 24 mit dem Statistikprogramm R [182] gefittet und die Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  bestimmt.

$$\rho_{PA}^{mod.} = a_0 + a_1 \cdot \rho_{HEMA} + a_2 \cdot \rho_{HEA} \quad \text{Gl. 28}$$

Tabelle 24: Modellparameter der PA–Dotierung

Koeffizient	Werte
$a_0$	$0.004 \pm 0.001$
$a_1$	$2.202 \pm 0.084$
$a_2$	$1.637 \pm 0.474$
Multiple R–squared: 0.98	

Mit dieser Modellfunktion wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Funktionsdichte  $\rho_{PA}$  erreicht (Tabelle 36 im Anhang und Abbildung 75). Die Koeffizienten und deren Fehlerbereiche sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Der Koeffizienten  $a_0$  liegt nahe 0. Das zeigt, dass die Aufnahme der Phosphorsäure während des Dotierungsprozesses praktisch nur vom Gehalt der Monomere HEMA und HEA abhängt und das Gerüstpolymer ETFE keinen Beitrag leistet. Aus dem Ergebnis  $a_1$  größer als  $a_2$  folgt, dass das Monomer HEMA mehr Phosphorsäure bindet als HEA. Die Abbildung 75 zeigt den Anstieg der Funktionsdichten von PA, HEMA und HEA mit dem  $PG$ . Alle Funktionsdichten  $\rho_{PA}$ ,  $\rho_{HEMA}$  und  $\rho_{HEA}$  steigen stets mit dem  $PG$ . Weiterhin bei hohen  $PG$  ist  $\rho_{HEMA}$  deutlich höher als  $\rho_{HEA}$ . Die berechnete Funktionsdichte von  $36.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ist viel höher als der gemessene Wert von  $28.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Feststellung kann auf sterische Behinderung von PA–Anbindung bei hoher Konzentration des Pfropfpolymer zurückgeführt werden.

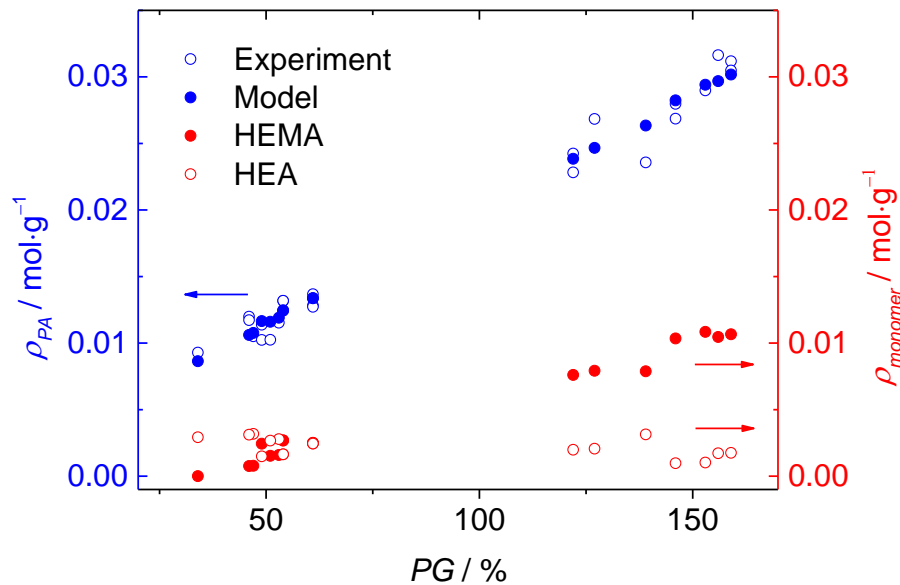


Abbildung 75: Vergleich Experiment–Modell der PA–Dotierung

In der Abbildung 75 wird die Abhängigkeit von Funktionsdichten PA und Monomere mit dem  $PG$  illustriert und der  $PG$  ist direkt vom Anteil HEMA im Ansatz abhängig (siehe Abbildung 66). Deshalb können die Funktionsdichten über Variation des HEMA–Gehalt im Ansatz kontrolliert werden.

### 4.3.5 Charakterisierung der Membranen

#### 4.3.5.1 Thermische Stabilität

Die Polymermembranen werden in Brennstoffzellen in einem Betriebstemperaturbereich von 110 bis 140 °C verwendet, deshalb ist eine hohe thermische Stabilität der Membran erforderlich. Die thermischen Eigenschaften der undotierten Membran sowie der mit PA dotierten Polymermembran–PA Komposit wurden mit TGA charakterisiert.

### System *ETFE-g-P(HEMA-co-AA)*

Die Messergebnisse der undotierten Membran und dotierten Membran sind in Abbildung 76 dargestellt. Zum Vergleich ist die TGA-Kurve des Dotierungsmittels 85%ige PA zusätzlich in der Abbildung 76 eingetragen. Der Abbau des gepfropften Copolymers liegt im Temperaturbereich von 260 °C bis 420 °C. Danach setzt der thermische Abbau der ETFE-Gerüstmembran ein, der bei ca. 520 °C abgeschlossen ist. Die originale ETFE Folie baut sich im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C ab [183,184].

Im Gegensatz zu der undotierten Membran zeigt das dotierte Polymermembran-PA Komposit mehrere Abbaustufen. Die letzte Abbaustufe der ETFE ist nicht wesentlich verändert. Beim Abbau der 85%igen PA wird bereits ab 50 °C Wasser abgegeben und es schließen sich weitere Kondensationsstufen zu Polyphosphorsäuren bis ca. 500 °C an. Danach bauen sich die Phosphorsäuren im Bereich bis ca. 700 °C zu Phosphoroxid ab.

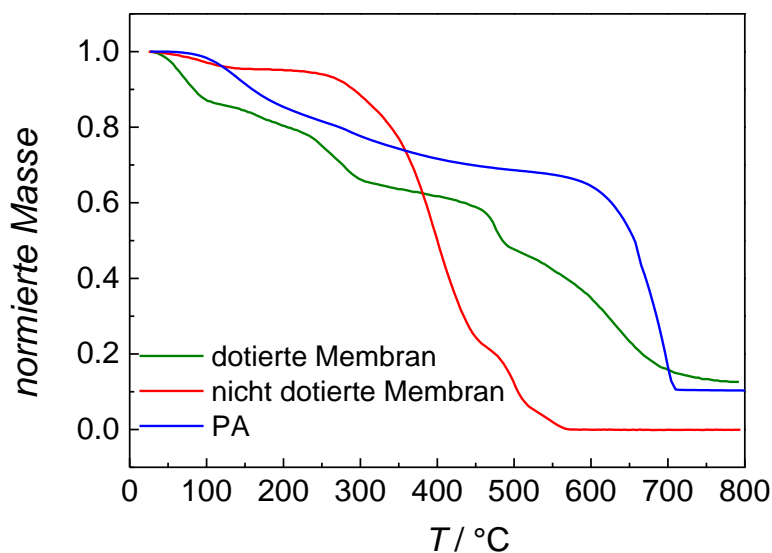


Abbildung 76: TGA-Messungen der ETFE-g-P(HEMA-co-AA) Membranen (vor und nach Dotierung) im Vergleich

Der große Unterschied zwischen der dotierten Membran und der undotierten Membran zeigt den Einfluss der PA zur Degradation der gepfropften Membran. Der Abbau des Pfropfpolymeres verschiebt sich um ca. 50 °C, setzt bei ca. 210 °C ein und ist bereits bei ca. 300 °C abgeschlossen. Das ist insbesondere in der Ableitung der Abbaukurven (Abbildung 77) ersichtlich. Das Polymer und die PA in der Polymer-PA Komposit betragen jeweils 78.8 und 21.3 Gewichtsprozent. Es ist davon auszugehen, dass das Pfropfpolymer bei einer Betriebstemperatur von 120 °C stabil ist, da immer noch ein Abstand von 90 °C zum Beginn des Polymerabbaus vorhanden ist. Das Abbauverhalten der auf nicht basischem Monomeren HEMA und AA basierten Polymer-PA Komposit unterscheidet sich nicht signifikant von den Materialien mit basischen Funktionsgruppen. Zum Beispiel erfolgt die thermische Zersetzung des gepfropften Vinylaminpolymers mit PA oberhalb von 160 °C [107].

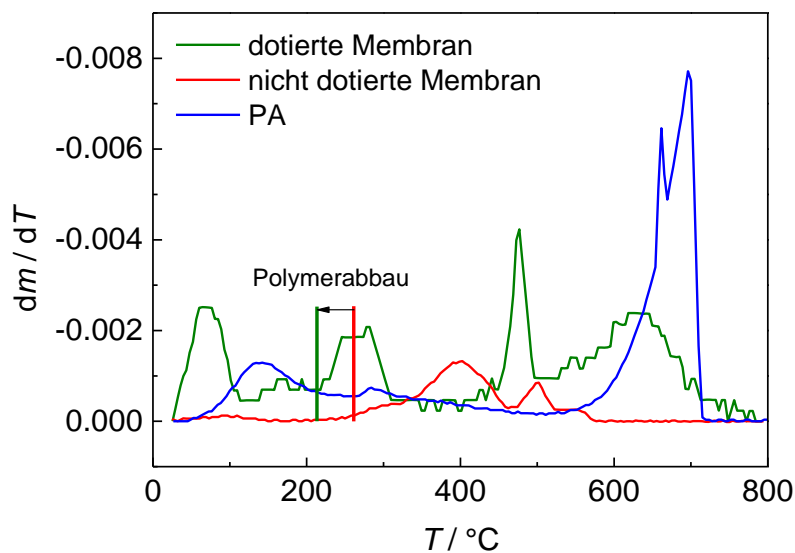


Abbildung 77: erste Ableitung ( $dm/dT$ ) der Abbaukurven der ETFE-g-P(HEMA-co-AA) Membran, gewichtet mit den Masseanteilen (Komposit = 1, PA = 0.787, unnotierte Membran = 0.213)

**System ETFE-g-P(HEMA-co-HEA)**

Bei dem System ETFE-g-P(HEMA-co-HEA) dotiert mit PA wird ein sehr ähnliches Verhalten wie beim HEMA/AA System in dem TGA Diagramm beobachtet. Die TGA Kurven sind in Abbildung 78 dargestellt.

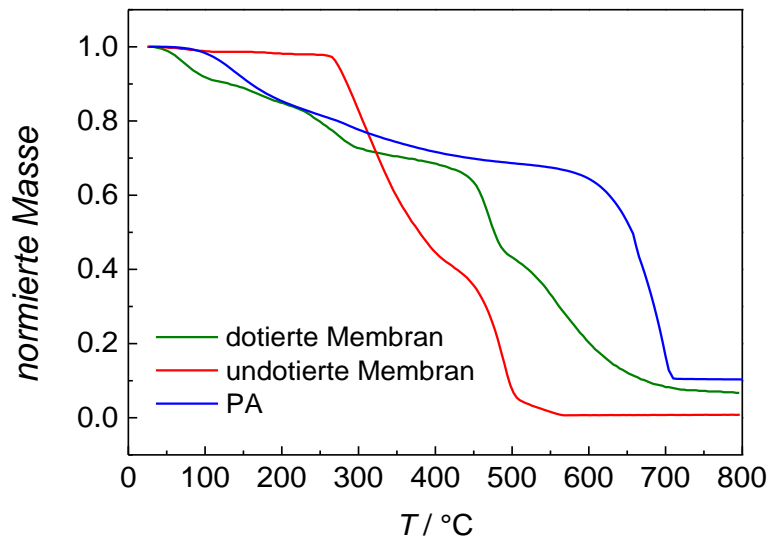


Abbildung 78: Variation der normierten Masse aus TGA Messungen

Das fertige Polymer-PA Komposit besteht aus 24.4 Gew. % Polymer und der Rest ist Phosphorsäure (Abbildung 74), deshalb wurden die Masseanteile in der Abbildung 79 entsprechend gewichtet. Beim Abbau des Komposit beeinflusst die PA ebenfalls deutlich den Abbau der Polymere. Ähnlich wie im HEMA/AA System verschiebt sich der Abbau des Pfropfpolymers auch um ca. 50 °C von 260 °C auf 210 °C und ist bei ca. 300 °C abgeschlossen. Die erste Ableitung der Abbaukurven ist in Abbildung 79 dargestellt.

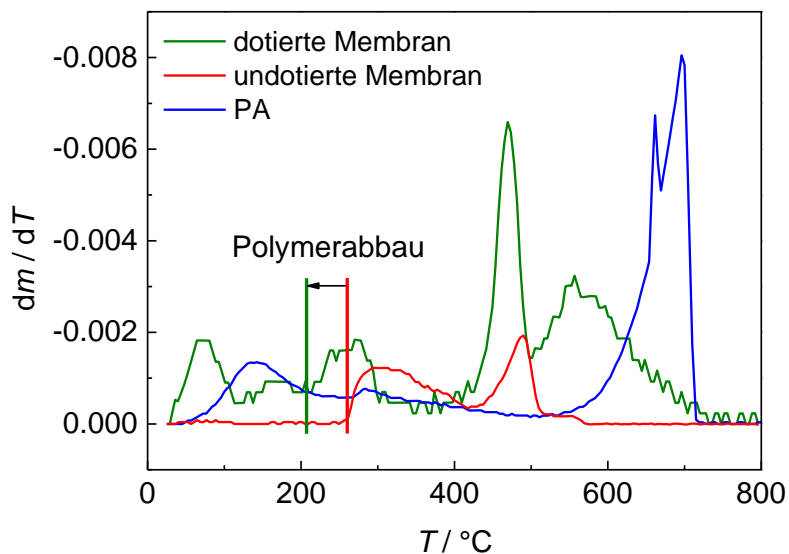


Abbildung 79: erste Ableitung ( $dm / dT$ ) der Abbaukurven der ETFE-g-P(HEMA-co-HEA) Membran, gewichtet mit den Masseanteilen (Komposit = 1, PA = 0.756, unnotierte Membran = 0.244)

Auch hier ist die mechanische Stabilität im Betriebstemperaturbereich der BZ gegeben.

### 4.3.5.2 Mechanische Stabilität

Eine mit PA dotierte PBI Membran zeigt eine schlechte mechanische Stabilität, deshalb ist ein Ziel dieser Arbeit die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Nach der Dotierung ist die Fläche der Polymer-PA Komposit bis ca. 50 % vergrößert. Das gepfropfte Polymer ist für die Absorption der PA verantwortlich, und die ETFE Folie bildet eine Grundstruktur für die Polymer – PA Komposit. In diesem Fall ist das ETFE Polymergerüst der entscheidende Faktor für die mechanische Stabilität der Polymer-PA Komposit.



***System ETFE-g-P(HEMA-co-AA)***

In Abbildung 80 werden die Zug-Dehnungsmessungen von verschiedenen Membranen graphisch dargestellt. Die nicht mit Elektronenstrahlung aktivierte ETFE Membran zeigt ein sehr hohes E-Modul von 1217 MPa und eine große Bruchdehnung von ca. 200 %. Die mechanische Stabilität wird durch Kettenbruch bei der Elektronenstrahlung verringert. Die Bruchdehnungen von ETFE Membran mit einer Dosis von 50 und 100 kGy treten jeweils bei 94 % und 60 % ein, und das E-Modul für beide Membranen beträgt ca. 892 MPa. Nach Dotierung mit PA reduziert sich der ETFE-Gehalt in den Polymer-Säure Kompositen auf nur ca. 6 %, deshalb zeigen die Polymer-Säure Komposit sehr ähnliche Bruchdehnungen, allerdings mit unterschiedlicher Bestrahlungsdosis. Zum Beispiel beträgt die Bruchdehnung für die Probe EHA-1 (Bestrahlungsdosis = 50 kGy) und EHA-2 (Bestrahlungsdosis = 100 kGy) jeweils 33 % und 39 %. Im Vergleich dazu wurde bei einer kommerziellen AB-PBI-PEM eine Bruchdehnung von ca. 17.6 % mit der Membran FUMAPEM-A<sup>®</sup> der FuMA-Tech GmbH beobachtet [105], weniger als die Hälfte des ETFE-g-P(HEMA-co-AA)-Säure Systems. In dem ETFE-g-P(HEMA-co-AA)-Säure System ist der ETFE Gehalt sehr niedrig, trotzdem wird eine gute mechanische Stabilität erreicht, und der Einbau der PEM in die BZ ist unproblematisch. Die PEM verformt sich plastisch in der Brennstoffzelle und begünstigt eine gute Kontaktierung mit den Gasdiffusionselektroden in der MEA.

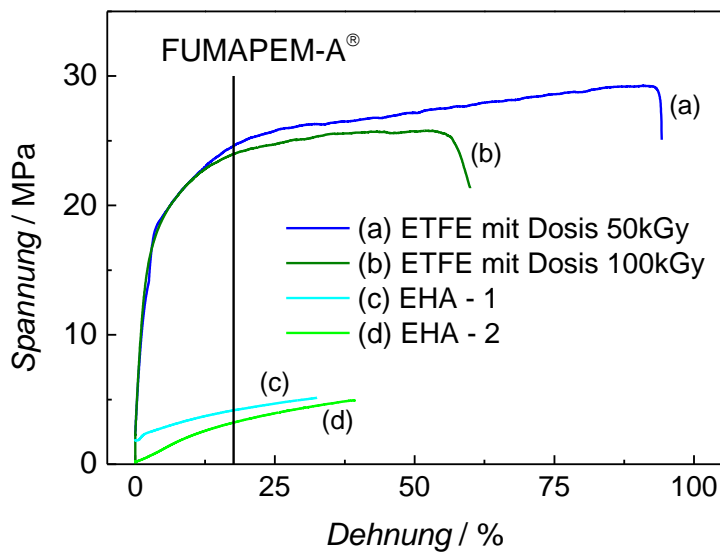


Abbildung 80: Zug-Dehnungsmessungen: (a) ETFE-Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 50 kGy, (b) ETFE-Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 100 kGy, (c) mit PA dotierter Membran-Säure Komposit (Bestrahlungsdosis = 50 kGy, ETFE-Gehalt = 6.33 %), (d) mit PA dotierter Membran-Säure Komposit (Bestrahlungsdosis = 100 kGy, ETFE-Gehalt = 6.64 %)

### ***System ETFE-g-P(HEMA-co-HEA)***

Die mechanischen Eigenschaften der undotierten und fertigen Polymer-PA Komposit und als Referenz die der mit Elektronenstrahlung aktivierter ETFE-Folie wurden durch Zug-Dehnungsmessungen quantifiziert. Die durch Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von 50 kGy aktivierten ETFE-Folien sind mechanisch sehr stabil, eine Bruchdehnung tritt erst bei ca. 94 % ein, und das E-Modul beträgt um ca. 892 MPa. Die ETFE Gerüstfolie hat einen sehr großen Betrag am E-Modul, beispielweise zeigt die undotierte Probe EHH7-1 (ETFE Gehalt = 9.5 %) ein E-Modul von 788 MPa und EHH8-1 (ETFE Gehalt = 10.3 %) 913 MPa. Die undotierten Membranen mit hohem PG und hohem HEMA Gehalt sind sehr spröde. Eine Bruchdehnung von nur 3 % wird für die

undotierte Probe EHH8-1 ( $PG = 153 \%$ ,  $F_{HEMA} = 0.914$ ) beobachtet. Wegen des erhöhten HEA Gehalts von 14.1 mol. % wurde eine Erhöhung auf 15 % Bruchdehnung für die Probe EHH7-1 beobachtet. Detaillierte Informationen werden in Tabelle 36 im Anhang aufgelistet.

Die fertigen Polymer-PA Komposit (Tabelle 26) haben trotz ihres sehr geringen Gehalts an ETFE-Gerüstpolymer (Abbildung 74) immer noch sehr gute mechanische Eigenschaften für den Einsatz in der Brennstoffzelle. Die Bruchdehnung der Probe EHH7-1 findet erst bei 75% statt, eine Einschnürung ist ab ca. 50 % zu beobachten. Die Probe EHH8-1 nach Dotierung zeigt eine höhere Bruchspannung bei 9.8 MPa und die Bruchdehnung beträgt 108 %. Die Zugdehnungscharakteristika sind in Abbildung 81 graphisch dargestellt.

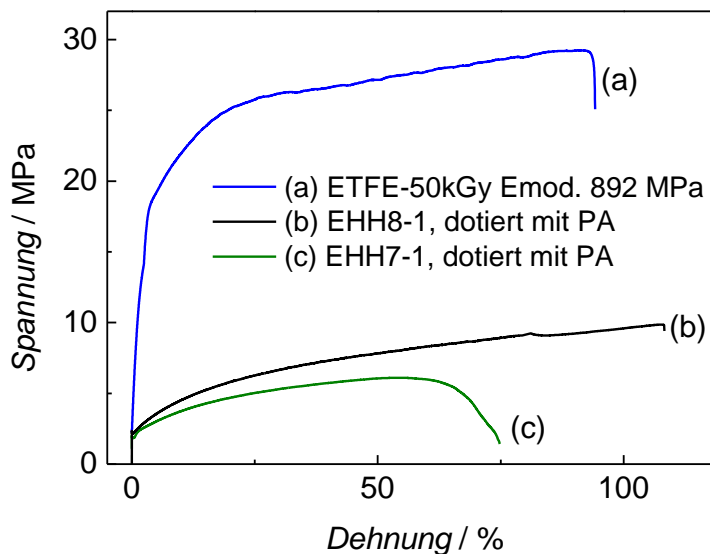


Abbildung 81: Zug-Dehnungsmessungen für fertige Polymermembran-PA Komposit im Vergleich mit aktivierter ETFE Folie: (a) ETFE-Gerüstmembran nach der Elektronenbestrahlung mit 50 kGy (b) EHH8-1 mit PA dotierter Membran-Säure Komposit EHH8-1 (Bestrahlungsdosis = 50 kGy,  $PG = 153 \%$ , ETFE-Gehalt = 10.3 %), (c) mit PA dotierter Membran-Säure Komposit EHH7-1 (Bestrahlungsdosis = 50 kGy,  $PG = 159 \%$ , ETFE-Gehalt = 7.9 %)

Die Membranen sind gut plastisch verformbar, diese Eigenschaft ist für eine gute Kontaktierung mit den Gasdiffusionselektroden beim Aufbau der MEA wichtig. Die Probe EHH8–1 hat im Vergleich zu EHH7–1 bei vergleichbaren Pfropfgraden eine große Funktionsdichte von HEA und zeigt eine erhöhte Zugfestigkeit. In diesem Vergleich kann man den Weichmachereffekt des Monomers HEA sehen: die Glasübergangstemperaturen vom Homopolymer P(HEA) und P(HEMA) sind jeweils 24 und 114 °C.

Die mechanischen Eigenschaften der dotierten Membranen ermöglichen einen einfachen Aufbau der MEA. Darüber hinaus dient die Membran auch als eine Dichtung in der MEA, deshalb muss die Membran druckfest sein. Im Gegensatz dazu zeigt die PBI Membran mit hohem *DL* eine relativ geringe mechanische Stabilität. Über Probleme beim Aufbau der MEA wurde beispielsweise von Lee u.a. berichtet [102]. Die mechanische Stabilität der PBI Membranen steigt mit erhöhter Molmasse. Selbst bei einer relativ hohen Molmasse von 105 kDa und bei einem maximalen PA Dotierlevel zeigt die PBI Membran eine Bruchspannung bei 6.2 MPa [185]. Der Wert ist 37 % niedriger als der Wert von 9.8 MPa für die Probe EHH8–1.

### 4.3.5.3 Brennstoffzellen–Messungen

Die Polymermembran–PA Komposit Proben wurden mit folgenden standardisierten Strategien in der H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> PEM–BZ gemessen:

1. Polarisationskurve von 0.28 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.004 A·cm<sup>-2</sup>
2. Polarisationskurve von 0.48 A·cm<sup>-2</sup> bis 0.02 A·cm<sup>-2</sup>
3. Punktmessungen bei statischen Stromdichten von 0.52 A·cm<sup>-2</sup> bis 1.0 A·cm<sup>-2</sup>  
in Schritten von 0.04 A·cm<sup>-2</sup>
4. 1 h Dauermessung bei konstanter Stromdichte von 0.2 A·cm<sup>-2</sup>

5. Polarisationskurve von  $0.48 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
6. 1 h Dauermessung bei konstanter Spannung von 0.1 V
7. Polarisationskurve von  $0.48 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
8. Dauermessung bis 6.5 h bei  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
9. Polarisationskurve von  $0.48 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Direkt nach dem Aufbau der MEA (Schritt 1) hat die Leistungsdichte einen maximalen Wert, bei den Punktmessungen (Schritt 3) wurden die Stromdichten von  $0.52 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  im Schritt von  $0.04 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  variiert. Bei jedem Messpunkt wurde der Strom einige Sekunden gehalten bis die gemessene Spannung konstant ist. Bei den Punktmessungen wurde die Polarisationskurve in den Bereich hoher Stromdichten erweitert. Bei einer hohen, variablen Stromdichte (0.1 V) wurde die PEM für 1 Stunde konditioniert (Schritt 6).

### ***System ETFE-g-P(HEMA-co-AA)***

Ein Brennstoffzellentest wurde mit vier dotierten Membranen durchgeführt. Die Probe EHA-3 und EHA-4 sind aus dem zentralen Punkt des Versuchsplans ( $f_{\text{HEMA}} = 0.5$ ,  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ , Bestrahlungsdosis = 100 kGy). Die Probe EHA-5 hat einen erhöhten HEMA Gehalt ( $f_{\text{HEMA}} = 0.7$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ , Bestrahlungsdosis = 100 kGy) und die Probe EHA-6 hat einen niedrigen HEMA Gehalt ( $f_{\text{HEMA}} = 0.3$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ , Bestrahlungsdosis = 100 kGy). In Tabelle 25 sind die Details der gemessenen Proben zu sehen.

Tabelle 25: Informationen der in BZ getesteten Membranen

<b>Probe</b>	<b><i>PG</i> / %</b>	<b><i>DL</i> / %</b>	<b><i>ETFE-Gehalt</i> / %</b>	<b><math>F_{\text{HEMA}}</math></b>	<b><i>Widerstand</i> / <math>\text{m}\Omega</math> *)</b>	<b><i>Leistungsdichte</i> / <math>\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}</math></b>
EHA-3	519	415	3.1	0.12	30	112
EHA-4	383	287	5.4	0.22	74	92
EHA-5	418	369	4.1	0.31	29	113
EHA-6	523	305	4.0	0.13	85	81

\*) in einer Zelle mit  $25\text{ cm}^2$  Fläche

Der obere Teil der Abbildung 82 bezieht sich auf die Polarisationskurven nach der Konditionierung. Mit der Polarisationskurve kann der Ohm'schen Widerstand der Polymer-Säure Komposit bei der BZ-Messung berechnet werden. Die Proben EHA-3 und EHA-5 zeigen einen sehr niedrigen Widerstand von ca.  $30\text{ m}\Omega$  und eine hohe Leistungsdichte von ca.  $112\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Probe EHA-4 besitzt einen höheren ETFE-Gehalt mit 5.4 %, deshalb werden ein hoher Widerstand und niedrige Leistungsdichte gemessen. Die Proben EHA-5 und EHA-6 haben einen vergleichbaren ETFE-Gehalt von ca. 4.0 % aber sehr unterschiedliche Widerstände. Der Unterschied kann auf den HEMA-Gehalt zurückgeführt werden. Die Probe EHA-5 hat einen sehr hohen HEMA-Gehalt im Copolymer und zeigt einen sehr niedrigen Widerstand, d.h. ein hoher HEMA-Gehalt ist für die Protonleitung in der BZ verantwortlich. In den Dauermessungen werden hohe und stabile Leistungsdichten von den Proben EHA-3 und EHA-5 beobachtet. Die Probe EHA-4 mit einem hohen ETFE-Gehalt zeigt eine starke Schwankung der Leistungsdichte. Diese Schwankung ist vom im Vergleich niedrigen *PG* verursacht. Beim niedrigen *PG* ist die Oberfläche der Membran nicht ganz flach, deshalb ist die Kontaktierung der Membran in der MEA problematisch. Die Probe EHA-5 mit hohem AA-Gehalt zeigt einen deutlichen Abfall der Leistungsdichte.

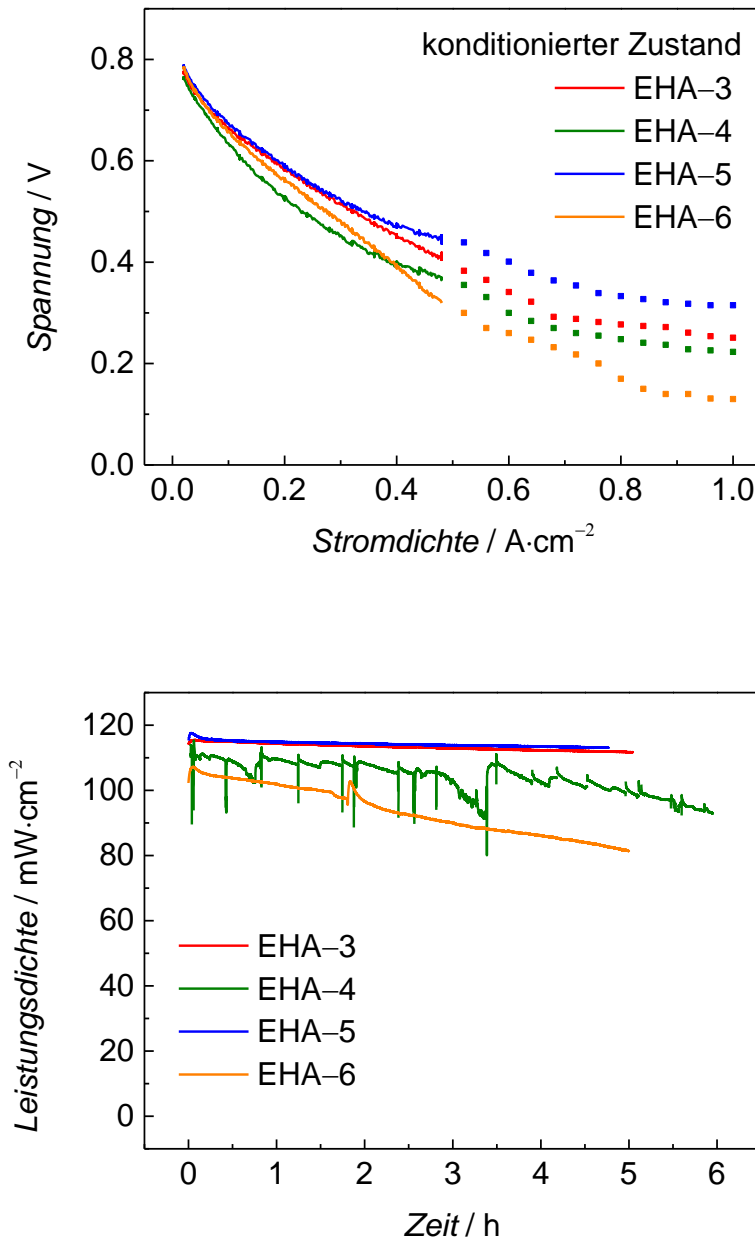


Abbildung 82: Polarisationskurven (oben) und Dauermessung bei konstanter Stromdichte von  $0.2 A \cdot cm^{-2}$  (unten)

Die Probe EHA-5 wurde bei verschiedenen Betriebstemperaturen von  $110\text{ }^{\circ}C$  bis  $140\text{ }^{\circ}C$  getestet. Die Innenwiderstände bei  $120\text{ }^{\circ}C$  bis  $140\text{ }^{\circ}C$  liegen bei ca.  $30\text{ m}\Omega$ , bei  $110\text{ }^{\circ}C$  sind sie mit  $34\text{ m}\Omega$  etwas höher. Die Ursache könnte darin bestehen, dass bei  $110\text{ }^{\circ}C$  viel mehr Wasser produziert wird als verdampft, somit wird das Wasser in der Messzelle akkumuliert. In Abbildung 83 (unten) ist

deutlich zu sehen, dass die Leistung bei 110 °C sinkt. Bei den Dauermessungen mit verschiedenen Betriebstemperaturen werden die Leistungen charakterisiert. Leistungsdichten über  $110 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  werden beobachtet. Die Polymer–Säure Komposit sind für den Einsatz in HT–BZ bis 140 °C geeignet. Die optimale Betriebstemperatur ist 120 °C.

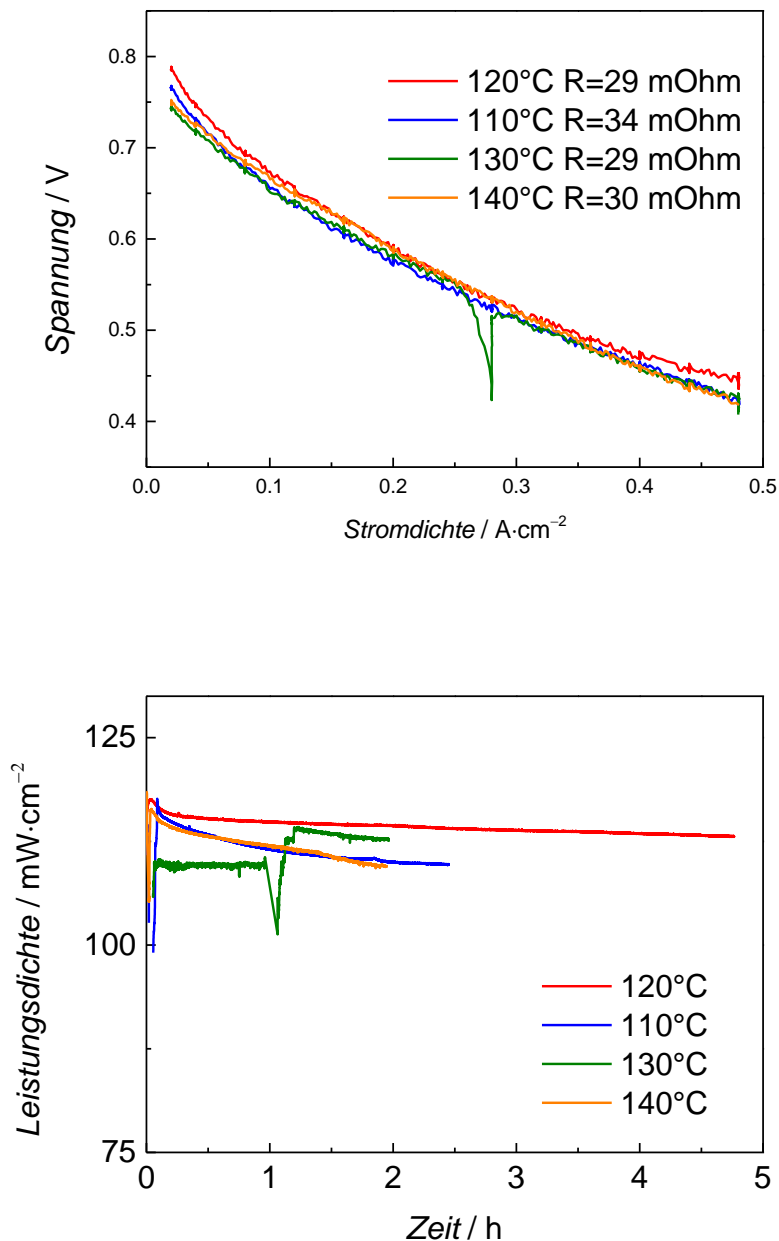


Abbildung 83: Polarisationskurven bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen (oben) und Dauermessungen für die Probe EHA–5 bei konstanter Stromdichte 140



von  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (unten). Der Knick in dem oberen Diagramm beruht auf dem Nachregeln des Wasserstoff und Sauerstoff und der Knick dem unteren Diagramm beruht auf dem Wechsel des Wasserstoffspeichers.

### ***System ETFE-g-P(HEMA-co-HEA)***

Es wurden vier Komposit-Membranen mit Pfropfgraden im Bereich von 139 bis 193 % in der  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  PEM-Brennstoffzelle getestet (Abbildung 84). Das Pfropfpolymer enthält überwiegend HEMA mit einem Anteil von 71.5 – 96.0 mol. %. Die typischen Betriebstemperaturen für HT-PEM-BZ sind im Bereich von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [102,186-189]. Für das System wurden die PEM bei einer Betriebstemperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  in der BZ gemessen, weil bei dieser Temperatur nur wenig PA kondensiert wird. Dieser Effekt wurde bei den TGA Messungen in Abbildung 79 diskutiert.

Die erste Polarisationskurve bzw. die gepunktete Linie zeigt die höchste Leistungsdichte und den niedrigsten Widerstand. Nach der Konditionierung sinkt die Leistungsdichte. Das kann auf einen höheren Wassergehalt der PA am Anfang der Brennstoffzellenmessungen zurückgeführt werden. Der erhöhte Wassergehalt begünstigt eine hohe Protonenleitfähigkeit. Dann finden Kondensationsprozesse bei der Betriebstemperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Die Kondensation der PA verringert die Protonenleitfähigkeit.

Die in Abbildung 84 dargestellten durchgezogenen U-I-Kennlinien wurden nach Erreichen des stabilen Zustands im Anschluss an eine 6-stündige Dauermessung aufgenommen. Aus den U-I-Kennlinien wurden am Arbeitspunkt  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  die Leistungsdichte und im ohmschen Bereich zwischen  $0.12 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  und  $0.32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  der Innenwiderstand der Membran bestimmt. In Tabelle 26 ist der Innenwiderstand R der Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von  $25 \text{ cm}^2$  aufgezeigt.

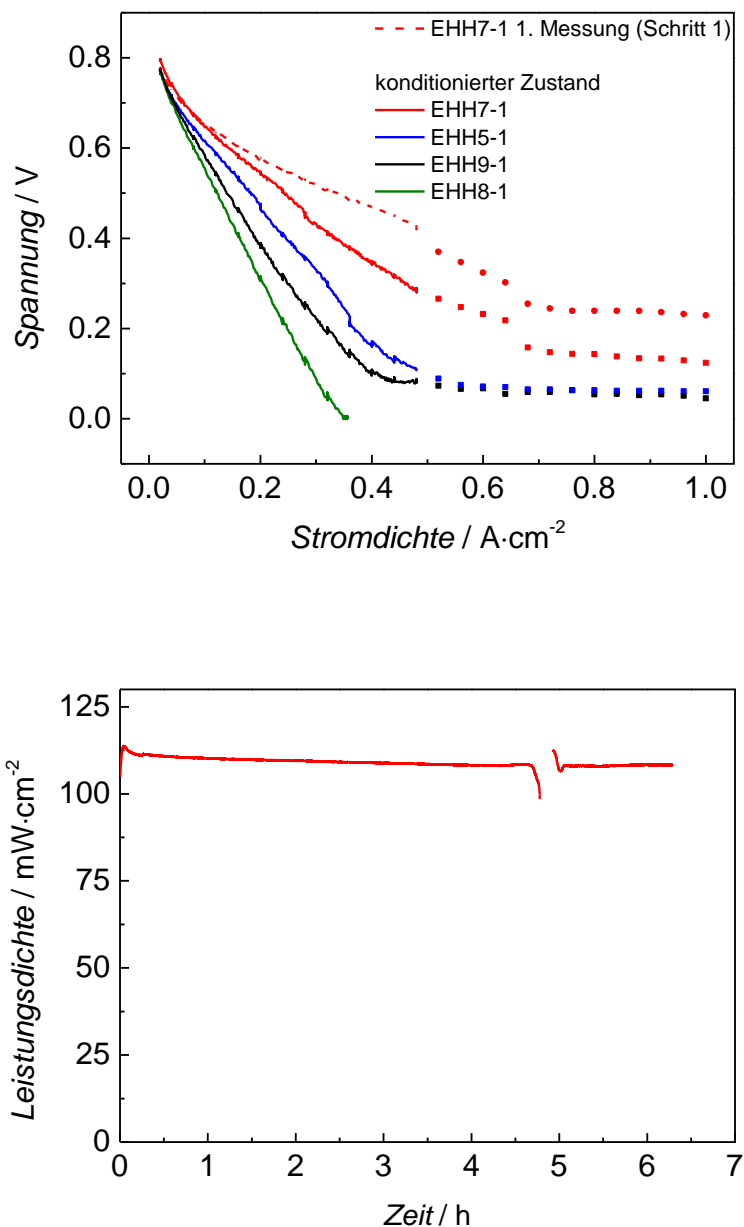


Abbildung 84: U–I–Kennlinien (oben) und Leistung–Zeit–Diagramm (unten) nach Erreichen eines stabilen Zustands bei 120 °C

Mit dem Copolymersystem HEMA/HEA sind hohe Pfropfgrade und in der Folge auch hohe Dotierlevels erreichbar. Deshalb wird bei einem hohen *PG* (> 100 Gew. %) ausreichend Protonenleiter in die Membran eingebracht. Ein hoher *PG* und großer *DL* führt zu einem niedrigen ETFE–Gehalt im Komposit. Es ist davon auszugehen, dass das Gerüstpolymer ETFE keinen Beitrag zur

Protonenleitung liefert. Deshalb wird ein niedriger ETFE–Gehalt zu niedrigen Ohm’schen Widerständen bei der Brennstoffzellenmessung führen.

Tabelle 26: Ergebnisse der Brennstoffzellentests, \*) in der Langzeit–Messung

<b>Probe</b>	$\rho_{HEA} /$ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-3}$	<b>PG</b> / %	<b>DL</b> / %	<b>ETFE–</b> <b>Gehalt</b> / %	<b>Leistungs-</b> <b>dichte bei 5 A</b> / $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	<b>Wider-</b> <b>stand R</b> / $\text{m}\Omega$
EHH5–1	3.1	139	231	12.6	94	61
EHH7–1	1.7	156	310	9.5	108 109*)	42
EHH8–1	1.0	153	284	10.3	62	79
EHH9–1	0.6	193	282	8.9	77	64

\*) Kleiner *PG* (< 100 %) führt zu niedrigen *DL*, im diesen Fall wird keine Leistung gemessen

Die beste Leistung mit einer Leistungsdichte von  $109 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  und einem minimalen Innenwiderstand von  $42 \text{ m}\Omega$  im Brennstoffzellentest zeigt die Probe EHH7–1 mit einem geringen ETFE–Gehalt von 9.5 Gew. % und einem HEA–Gehalt von 14.1 mol.% im Ppropfpolymer. Abbildung 84 (oben) zeigt, dass die U–I–Kennlinie bei den höchsten Spannungen liegt und den kleinsten Anstieg zeigt. In der Dauermessung zeigt diese Membran über den kompletten Zeitraum von 6.5 Stunden eine stabile Leistungsdichte (Abbildung 84 unten). Die Unstetigkeit bei ca. 5 h wurde durch einen Austausch der Wasserstoffversorgung des Prüfstands verursacht.

Eine maximale Leistungsdichte im stabilen Zustand der MEA von  $139 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  wurde bei einer Stromdichte von  $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreicht. Diese hohe Stromdichte stellt allerdings einen ungünstigen Betriebspunkt dar, da im Vergleich zum Betriebspunkt  $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  dreimal so viel Wasserstoff verbraucht und nur eine Zellspannung von 0.23 V erreicht wird. Direkt nach dem Aufbau der MEA sind noch wesentlich höhere Leistungsdichten zu beobachten: bei einer Stromdichte von  $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  wurden eine Leistungsdichte von

$229 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  gemessen. Der Unterschied zu den Leistungsdichten im stabilen Zustand zeigt die Notwendigkeit, die MEA mit einem geeigneten Messregime bei hohen Stromdichten zu konditionieren. Erst danach ist die Leistung der MEA als konstant zu betrachten und die Einflussparameter zu bewerten. Die konstante Leistungsdichte über 6.5 h (Abbildung 84) ist ein Argument dafür, dass die MEA in einem langzeitstabilen Zustand ist. Dauermessungen über mehrere Tage waren aufgrund des manuell geregelten Prüfstands nicht möglich.

Im Vergleich dazu führt ein erhöhter ETFE-Gehalt im Komposit (EHH5-1, EHH8-1) zu einem erhöhten Innenwiderstand, der auch eine geringere Leistungsdichte am Arbeitspunkt  $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  verursacht.

Der Anteil des Comonomers HEA im Komposit hat einen positiven Einfluss auf die Leistung im Brennstoffzellentest. Das zeigt sich deutlich im Vergleich der Probe EHH5-1 mit einer HEA-Funktionsdichte von  $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , die eine höhere Leistungsdichte als die Probe EHH9-1 mit einer HEA-Funktionsdichte von  $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  zeigt. Diese Wirkung des Comonomers ist mit dem Weichmachereffekt von HEA zu erklären, der sich auch in den Zug-Dehnungsexperimenten der Kompositmaterialien (Abbildung 81) gezeigt hat. Der Weichmachereffekt von HEA wird auch an Hand der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) deutlich. Die Glasübergangstemperaturen von den Homopolymeren P(HEMA) und P(HEA) sind jeweils  $114 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Homopolymer P(HEA) bei einer Temperatur über  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  ist ein kleberartiges Material. Die  $T_g$ -Werte aller Copolymere sind zwischen den beiden Grenzwerten und die  $T_g$ -Werte steigen mit zunehmendem HEMA-Gehalt im Copolymer. In allen Fällen ist die Glasübergangstemperatur des Copolymers deutlich unterhalb der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Aufgrund der weichmachenden Wirkung von HEA wird die Kontaktierung der PEM mit Elektroden bei Erhöhung von  $\rho_{\text{HEA}}$  sehr deutlich verbessert. Als Folge sinkt der Widerstand und erhöht sich die Leistungsdichte.

Andererseits führt der Anteil des Comonomers HEA bei der Dotierung zu einer geringeren Phosphorsäureaufnahme im Vergleich zu HEMA und damit zu höheren ETFE-Gehalten im Komposit. Beide Effekte sind für die Leistung in der Brennstoffzelle gegenläufig, deshalb stellt die Probe EHH7-1 ein Optimum bezüglich der Zusammensetzung des Komposits dar, mit einem im Vergleich zu EHH-1 niedrigeren ETFE-Gehalt und einer im Vergleich zu EHH9-1 großen Funktionsdichte HEA von  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die optimalen Zusammensetzungen der Komposit EHH7-1 in Vergleich zu den anderen Proben sieht man in den Funktionsdichten aller Komponenten, die in Abbildung 85 abgebildet sind: ein relativ niedriger Wert für  $\rho_{\text{ETFE}}$  und relativ hohe Werte für PA und HEA.

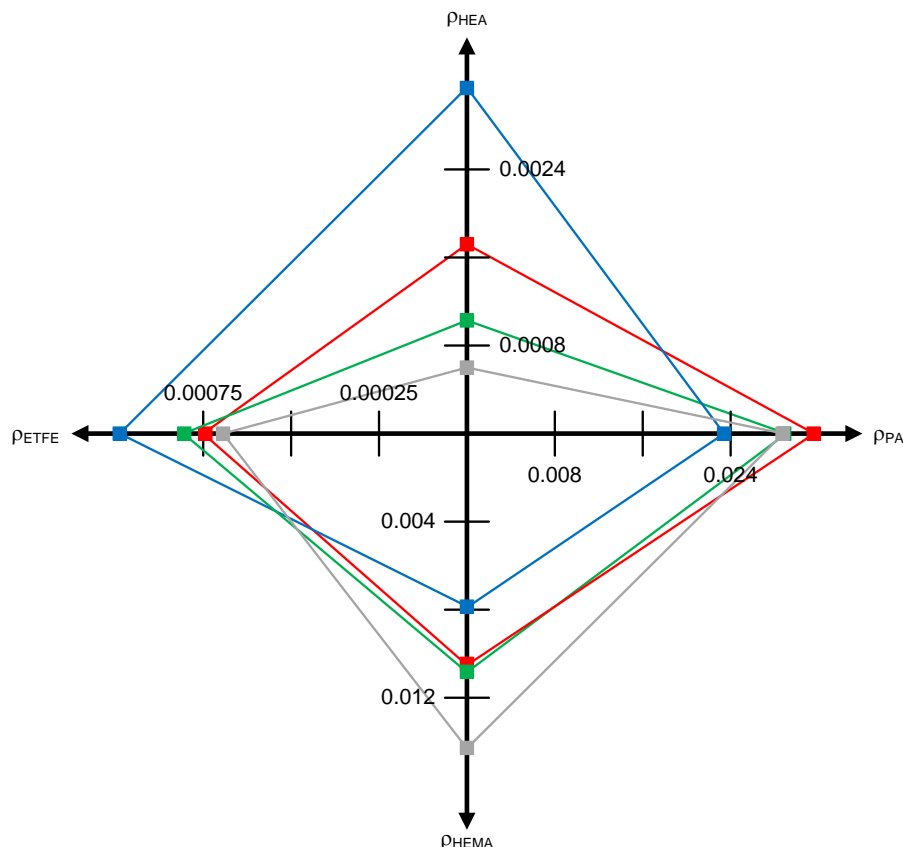


Abbildung 85: Funktionsdichte  $\rho$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) aller Komponenten der im Brennstoffzellentest untersuchten Komposit (rot: EHH7-1, blau: EHH5-1, grau: EHH9-1, grün: EHH8-1)

### 4.3.5.4 Fazit

Zwei nicht basische Polymerelektrolytmembranen wurden entwickelt und beide zeigen eine gute Leistungsdichte in der Brennstoffzelle. Die ETFE–Gerüstfolie begünstigt bei den Polymermembran–Säure Kompositen eine gute mechanische und thermische Stabilität. Im Vergleich der beiden Systeme werden unterschiedliche Eigenschaften durch Variation der Monomere erhalten. Das HEMA/AA System zeigt sehr hohen *PG* und *DL*, dabei ist der ETFE–Gehalt geringer als 5 %. Wegen des geringen ETFE–Gehalts wurde ein niedriger Widerstand in der Brennstoffzellenmessung beobachtet und dadurch höhere Leistungsdichten erreicht. Der Nachteil bei diesem System ist eine relativ niedrige mechanische Stabilität im Vergleich zum HEMA/HEA System. Für das HEMA/HEA System wurde ein niedriger *PG* erreicht, damit liegt der ETFE–Gehalt im Bereich von ca. 10 %. Aufgrund des erhöhenden ETFE–Gehalt zeigt das System eine relativ hohe mechanische Stabilität. Die höchste Leistungsdichte bei  $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  auf  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  vom System HEMA/HEA beträgt  $109 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  und sie ist praktisch gleich hoch wie die erreichbare Leistungsdichte ( $113 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) vom System HEMA/A. Bei höherer Stromdichte ( $> 0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) sind die Leistungsdichte vom System HEMA/AA viel größer als die vom System HEMA/HEA. Im diesen Fall ist das System HEMA/AA mit niedrigem Widerstand besser für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet. Das Leistungsdichte–Stromdichte–Diagramm von den Proben EHA–5 und EHH7–1 ist in Abbildung 86 ersichtlich.

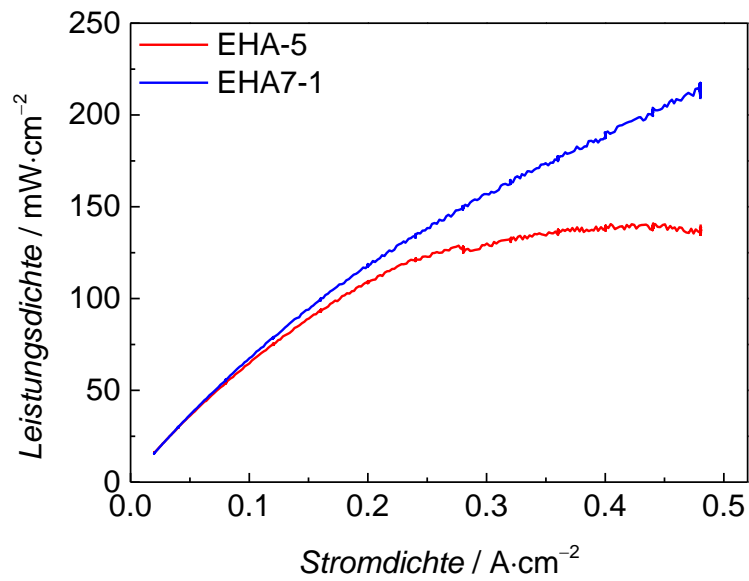


Abbildung 86 Leistungsdichte–Stromdichte–Diagramm von der Probe EHA–5 aus dem System ETFE–g–P(HEMA–co–AA) und der Probe EHH7–1 aus dem System ETFE–g–P(HEMA–co–HEA), Betriebstemperatur = 120 °C

### 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Polymerelektrolytmembranen (PEM) für die Anwendung in  $H_2 / O_2$  Brennstoffzellen (BZ) und Vanadium-Redox-Flow Batterien (VRFB) entwickelt und optimiert. Die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation von (Meth-)Acrylaten auf fluoridierte Gerüstmembranen ermöglicht ein maßgeschneidertes Design von Membranen für die genannten Anwendungen. Die fluoridierte Gerüstmembranen und auch die verwendeten Monomere sind günstig kommerziell verfügbar.

Durch die Auswahl der Monomere bzw. die nachfolgende polymeranaloge Reaktion können die erwünschten Eigenschaften in den PEM eingebracht werden. Z.B. durch die Nutzung von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Glycidylmethacrylat (GMA) können in der Pfropfpolymerisation die Hydroxyl- und Epoxidgruppen auf ETFE gepfropft werden. Mit einem neuen Konzept einer polymeranalogen zweistufigen Sulfonierung der Comonomere HEMA und GMA wurde eine Membran mit guten mechanischen Eigenschaften für die NT-PEM-BZ und die VRFB synthetisiert.

Auch HEMA ließ sich mit Acrylsäure (AA) und Hydroxyethylacrylat (HEA) auf Gerüstmembranen pfropfpolymerisieren. Nach der Dotierung mit Phosphorsäure (PA) sind die Membranen für Protonen leitfähig. Alle Monomere sind nicht basisch und die dotierte PA wird über Phosphorsäureestergruppen von PA mit Hydroxylgruppen der Monomere HEMA, HEA und AA in der Membran immobilisiert. Das System ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-AA) zeigt einen ziemlich hohen *PG* und niedrigen ETFE-Gehalt. Beim System ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-HEA) wurden vergleichsweise niedrige *PG* erreicht, aber sehr gute mechanische Eigenschaften wurden nach der Dotierung gemessen.



Ein wesentlicher Parameter für die erreichbare Leistung der Membranen im  $H_2 / O_2$  BZ-Test und VRFB-Test ist der Gehalt an gepfropftem Polymer (Pfpfgrad, *PG*), da der Gehalt des gepfropften Polymer direkt für die Funktionsdichte der Sulfonsäure bzw. den Dotierlevel (*DL*) der PA verantwortlich ist. Durch die Anwendung der statistischen Versuchsplanung wurde der Verlauf des *PG* in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen – Molanteil vom Monomer im Ansatz, Volumenanteil vom Lösungsmittel im Ansatz und die Bestrahlungsdosis – untersucht. Weiterhin sind auch die Leitfähigkeiten im System ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-HEA) mit den Einflussfaktoren der Reaktionsbedingungen gut zu beschreiben.

Das System ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-GMA) hat eine sehr hohe Leistungsdichte in BZ- und VRFB-Tests. Im BZ-Test bei 50 °C wird bei einer Stromdichte von  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  eine konstante Leistungsdichte von  $130 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht und unter derselben Bedingung zeigt die Nafion 117 Membran als Referenz eine Leistungsdichte von  $123 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Im VRFB-Test wird eine Leistungsdichte von  $387 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht, dies ist ca. 33 % höher als die Leistungsdichte von der Nafion 117 Membran. Im HT-PEM-BZ bei einer hohen Temperatur von 120 °C wurden die Membranen aus den Systemen ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-AA) und ETFE-*g*-P(HEMA-*co*-HEA) charakterisiert. Konstante Leistungsdichten von jeweils 113 und  $109 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  bei einer Stromdichte von  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  wurden für die beide Systeme erreicht.

Mit dem in dieser Arbeit verfolgten universellen Synthesekonzept wurden Membranen für den Einsatz in  $H_2 / O_2$  Brennstoffzellen und VRFB durch strahlungsinduzierte Pfpfocopolymerisationen auf Gerüstmembranen hergestellt. In vergleichenden BZ- und VRFB-Tests wurde die Eignung dieser Materialien in beiden Anwendungsbereichen nachgewiesen.

## 6 Anhang

### 6.1 Versuchsdaten

Tabelle 27: Alle Punkte der 9 Sphären

	<b>Abstand zum Zentralpunkt</b>	<b>Anzahl der Punkte</b>
Sphäre 0	0	1
Sphäre 1	1.000	6
Sphäre 2	1.414	12
Sphäre 3	1.732	8
Sphäre 4	2.000	4
Sphäre 5	2.236	24
Sphäre 6	2.449	24
Sphäre 7	2.828	12
Sphäre 8	3.000	24
Sphäre 9	3.464	8

Tabelle 28: Versuchsplan der 29 Punkte von den Sphären 0, 1, 3, 4 und 9

<b>Nr.</b>	<b>Sphäre</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>x<sub>3</sub></b>	<b>Molanteil GMA</b>	<b>Volumenanteil Monomer</b>	<b>Dosis / kGy</b>
1	0	0	0	0	0.5	0.4	100
2	1	-1	0	0	0.3	0.4	100
3	1	1	0	0	0.7	0.4	100
4	1	0	-1	0	0.5	0.3	100
5	1	0	1	0	0.5	0.5	100
6	1	0	0	-1	0.5	0.4	75
7	1	0	0	1	0.5	0.4	125
8	3	-1	-1	-1	0.3	0.3	75
9	3	1	-1	-1	0.7	0.3	75
10	3	-1	1	-1	0.3	0.5	75
11	3	1	1	-1	0.7	0.5	75
12	3	-1	-1	1	0.3	0.3	125
13	3	1	-1	1	0.7	0.3	125
14	3	-1	1	1	0.3	0.5	125
15	3	1	1	1	0.7	0.5	125
16	4	-2	0	0	0.1	0.4	100
17	4	0	-2	0	0.5	0.2	100
18	4	0	0	-2	0.5	0.4	50
19	4	0	0	2	0.5	0.4	150

20	4	0	2	0	0.5	0.6	100
21	4	2	0	0	0.9	0.4	100
22	9	-2	-2	-2	0.1	0.2	50
23	9	2	-2	-2	0.9	0.2	50
24	9	-2	2	-2	0.1	0.6	50
25	9	2	2	-2	0.9	0.6	50
26	9	-2	-2	2	0.1	0.2	150
27	9	2	-2	2	0.9	0.2	150
28	9	-2	2	2	0.1	0.6	150
29	9	2	2	2	0.9	0.6	150

Tabelle 29: Kalibrierung zur Regenerierung der Reaktionslösung GMA in Methanol

<i>Brechungsindex</i>	<i>Volumenanteil GMA</i>	<i>Brechungsindex</i>	<i>Volumenanteil GMA</i>
1.445	1	1.442	0.904
1.448	0.988	1.444	0.879
1.447	0.976	1.438	0.871
1.446	0.967	1.441	0.854
1.446	0.954	1.437	0.825
1.446	0.943	1.436	0.802
1.445	0.926	1.431	0.760
1.445	0.915	1.428	0.738

Tabelle 30:  $FD_{GMA}$  vom System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA)

<b>Probe</b>	<b>PG / %</b>	<b><math>FD_{GMA-Exp.} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}</math></b>	<b><math>FD_{GMA-Modell} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}</math></b>
EGH-1	167	2.1	1.9
EGH-3	62	1.3	1.6
EGH-5	154	2.1	1.8
EGH-7	187	2.2	2.1
EGH-9	181	2.2	2.2
EGH-11	78	1.0	0.7
EGH-13	78	1.0	1.0
EGH-15	86	1.6	1.5
EGH-17	88	2.1	2.3
EGH-19	126	2.5	2.7
EGH-21	87	0.7	1.2
EGH-23	158	1.4	1.5
EGH-25	—	—	0

EGH-27	29	0.2	0.2
EGH-29	12	0.6	2.8
EGH-31	95	2.9	3.4
EGH-33	139	0.5	0.5
EGH-35	130	0.5	1.1
EGH-37	217	4.0	3.7
EGH-39	347	4.6	4.3
EGH-41	189	2.9	2.8
EGH-43	204	3.0	3.1
EGH-45	65	1.3	1.7
EGH-47	55	0.3	0.3
EGH-49	124	1.3	1.1
EGH-51	171	2.8	2.7
EGH-53	184	3.8	3.5
EGH-53*	199	3.9	3.5
EGH-55	187	2.2	2.2
EGH-57	222	2.3	2.4

\*) Wiederholungsversuch

Tabelle 31:  $FD_{GMA}$  vom System FEP-*g*-P(GMA-*co*-HEMA)

<b>Probe</b>	<b>PG / %</b>	<b><math>FD_{GMA-Exp.} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}</math></b>	<b><math>FD_{GMA-Modell} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}</math></b>
FGH-2	60	1.3	1.1
FGH-4	5	0.3	0.7
FGH-6	28	0.7	0.9
FGH-8	70	1.4	1.4
FGH-10	35	1.4	1.6
FGH-12	3	0.6	0
FGH-14	0	0.7	0.4
FGH-16	18	0.5	0.6
FGH-18	19	0.7	1.3
FGH-20	42	1.3	1.8
FGH-22	4	0.7	0.5
FGH-24	12	0.9	1.0
FGH-26	0	0	-1.1
FGH-28	0	0	-0.3
FGH-30	0	1.0	1.5
FGH-32	0	1.6	2.4
FGH-34	5	0.2	-0.1
FGH-36	23	0.5	0.8
FGH-38	106	2.5	2.6

FGH-40	48	3.7	3.4
FGH-42	173	2.3	1.9
FGH-44	103	2.4	2.3
FGH-46	112	0.9	0.9
FGH-48	35	0.0	-0.2
FGH-50	2	0.3	0.5
FGH-52	14	1.8	1.8
FGH-54	66	3.4	2.5
FGH-56	47	1.5	1.4
FGH-58	77	1.1	1.7

Tabelle 32: Leitfähigkeit der PEM vom System ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) bei 50 °C

Probe	<i>Leitfähigkeit<sup>Exp.</sup></i> / mS·cm <sup>-1</sup>	<i>Leitfähigkeit<sup>Mod.</sup></i> / mS·cm <sup>-1</sup>	PG / %	<i>FD<sub>GMAS</sub><sup>*</sup></i> / mmol·g <sup>-1</sup>	<i>FD<sub>HEMAS</sub><sup>**</sup></i> / mmol·g <sup>-1</sup>
<b>Membranen nach 1. Sulfonierungsstufe</b>					
EGH-1	10.35	10.83	167	2.12	0
EGH-3	6.32	6.06	62	1.29	0
EGH-5	9.02	10.18	154	2.05	0
EGH-7	12.16	11.83	187	2.20	0
EGH-9	14.35	11.50	181	2.18	0
EGH-11	2.21	6.05	78	1.01	0
EGH-13	3.93	6.05	78	1.01	0
EGH-15	4.59	7.03	86	1.57	0
EGH-17	10.78	7.84	88	2.08	0
EGH-19	11.53	10.14	126	2.49	0
EGH-21	5.82	5.77	87	0.72	0
EGH-23	7.97	8.56	158	1.41	0
EGH-29	0.68	4.81	12	0.62	0
EGH-31	9.03	9.39	95	2.87	0
EGH-33	3.35	5.99	139	0.54	0
EGH-35	3.91	5.87	130	0.53	0
EGH-37	18.30	19.90	217	4.04	0
EGH-39	29.93	32.22	347	4.58	0
EGH-41	16.90	14.22	189	2.91	0
EGH-43	20.53	15.25	204	2.99	0
EGH-45	7.81	6.20	65	1.34	0
EGH-47	0.68	4.99	55	0.33	0
EGH-49	4.42	7.44	124	1.28	0
EGH-51	17.29	13.04	171	2.81	0

EGH-53	15.30	16.88	184	3.82	0
EGH-55	11.28	11.84	187	2.21	0
EGH-57	15.70	13.69	222	2.33	0
<b>Membranen nach 2. Sulfonierungsstufe</b>					
EGH-1	20.28	24.06	167	2.12	2.50
EGH-3	13.12	9.04	62	1.29	1.52
EGH-5	18.05	22.01	154	2.05	2.42
EGH-7	24.82	27.22	187	2.20	2.60
EGH-9	28.33	26.18	181	2.18	2.57
EGH-11	6.15	11.62	78	1.01	2.26
EGH-13	10.32	11.66	78	1.01	2.26
EGH-15	8.91	12.09	86	1.57	1.85
EGH-17	16.54	11.49	88	2.08	1.31
EGH-19	22.06	16.44	126	2.49	1.57
EGH-21	15.45	10.24	87	0.72	1.62
EGH-23	26.66	24.43	158	1.41	3.16
EGH-29	0.99	4.85	12	0.62	0.13
EGH-31	10.11	11.20	95	2.87	0.60
EGH-33	22.27	23.04	139	0.54	3.87
EGH-35	27.13	21.33	130	0.53	3.76
EGH-37	23.93	25.76	217	4.04	0.85
EGH-39	38.26	42.82	347	4.58	0.96
EGH-41	26.94	25.22	189	2.91	1.84
EGH-43	34.81	27.45	204	2.99	1.89
EGH-45	18.41	9.46	65	1.34	1.58
EGH-47	5.17	9.10	55	0.33	2.36
EGH-49	14.81	18.72	124	1.28	2.86
EGH-51	23.21	22.69	171	2.81	1.78
EGH-53	27.44	21.58	184	3.82	0.80
EGH-55	26.27	27.26	187	2.21	2.60
EGH-57	29.03	33.08	222	2.33	2.75

\*: Funktionsdichte des sulfonierten GMA, \*\*: Funktionsdichte des sulfonierten HEMA

Tabelle 33: Leitfähigkeit der PEM vom System FEP-g-P(GMA-co-HEMA) bei 50 °C

Probe	<i>Leitfähigkeit<sup>Exp.</sup></i> / mS·cm <sup>-1</sup>	<i>Leitfähigkeit<sup>Mod.</sup></i> / mS·cm <sup>-1</sup>	<i>PG</i> / %	<i>FD<sub>GMA</sub><sup>*</sup></i> / mmol·g <sup>-1</sup>	<i>FD<sub>HEMA</sub><sup>**</sup></i> / mmol·g <sup>-1</sup>
<b>Membranen nach 1. Sulfonierungsstufe</b>					
FGH-2	10.33	15.38	60	1.27	0
FGH-6	8.58	9.94	28	0.74	0
FGH-8	18.67	17.43	69	1.39	0
FGH-18	7.53	9.14	18	0.70	0
FGH-20	15.92	13.21	41	1.32	0
FGH-34	5.14	8.26	23	0.17	0
FGH-36	7.00	12.91	106	0.48	0
FGH-40	69.68	72.00	173	3.74	0
FGH-42	24.85	31.01	103	2.26	0
FGH-44	32.68	34.05	112	2.36	0
FGH-46	6.77	10.88	35	0.87	0
FGH-50	5.17	8.27	14	0.29	0
FGH-52	24.67	19.57	66	1.78	0
FGH-56	16.96	19.19	77	1.48	0
FGH-58	22.43	12.88	47	1.08	0
<b>Membranen nach 2. Sulfonierungsstufe</b>					
FGH-2	18.33	24.31	60	1.27	1.49
FGH-6	15.05	12.41	28	0.74	0.88
FGH-8	30.72	28.81	69	1.39	1.64
FGH-18	10.70	9.95	18	0.70	0.44
FGH-20	23.51	16.61	41	1.32	0.83
FGH-34	34.98	49.15	23	0.17	1.23
FGH-36	49.98	85.63	106	0.48	3.42
FGH-40	92.65	45.75	173	3.74	0.79
FGH-42	37.13	50.72	103	2.26	1.43
FGH-44	48.73	14.46	112	2.36	1.49
FGH-46	16.14	9.18	35	0.87	1.03
FGH-50	14.88	27.03	14	0.29	0.64
FGH-52	38.60	32.66	66	1.78	1.12
FGH-56	28.15	24.31	77	1.48	1.74
FGH-58	45.39	12.41	47	1.08	1.27

\*: Funktionsdichte des sulfonierten GMA, \*\*: Funktionsdichte des sulfonierten HEMA

Tabelle 34: Leitfähigkeit der PEM vom System ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) bei unterschiedlichen Temperaturen

Membran nach 1. Sulfonierungsstufe							
		Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$					
Probe	PG / %	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
EGH-57-3h	170	12.84	14.01	15.3	18.5	22.96	26.26
Membran nach 2. Sulfonierungsstufe							
		Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$					
Probe	PG / %	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
EGH-57-2h	150	20.62	24.79	28.52	34.25	35.75	41.66
EGH-57-3h	170	25.33	28.64	31.85	34.53	39.25	51.31
EGH-57-4h	190	38.47	43.77	54.63	58.85	62.73	72.44
EGH-57	222	45.28	50.1	59.13	66.84	71.5	83.1
Nafion 117	–	41.44	48.29	49.37	53.96	56.96	55.46

Tabelle 35: Ergebnisse der PEM-BZ Messungen mit verschiedenen Temperaturen

Probe	Leistungsdichte / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$				Innenwiderstand / $\text{m}\Omega$			
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
EG-8	135	138	140	138	21	20	20	20
EGH-53*	132	130	129	128	29	28	26	24
EGH-37	125	131	129	125	22	20	22	18
EGH-39	123	127	132	122	26	24	21	25
Nafion 117	120	122	122	123	36	36	34	32

Tabelle 36: Zusammensetzung der Polymer-PA Komposit, \*)  $\rho_{PA-Mod.}$  wurden mit Gleichung 28 gerechnet. a /b /c zeigen Membranen, die die Dotierung mehrfach durchgeführt wurden

Probe	PG / %	$F_{HEMA}$	$\rho_{HEMA} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\rho_{HEA} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 10^{-3}$	DL / %	$\rho_{PA-Exp.} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\rho_{PA-Mod.} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$x_{ETFE}$
EHH0-1	34	0	0	2.9	91	9.3	8.6	0.391
EHH1-1	47	0.196	0.8	3.2	106	10.5	10.8	0.335
EHH1-2a	46	0.196	0.8	3.1	115	11.7	10.6	0.319
EHH1-2b	46	0.196	0.8	3.1	117	12.0	10.6	0.315
EHH2-1	53	0.364	1.6	2.8	113	11.5	11.9	0.307



EHH2-2	51	0.364	1.5	2.7	100	10.2	11.6	0.331
EHH3-1	61	0.505	2.5	2.5	134	13.7	13.4	0.265
EHH3-1b	61	0.505	2.5	2.5	126	12.8	13.4	0.265
EHH3-1c	61	0.505	2.5	2.5	125	12.7	13.4	0.276
EHH4-1	54	0.620	2.7	1.6	129	13.2	12.4	0.284
EHH4-1b	54	0.620	2.7	1.6	129	13.2	12.4	0.283
EHH4-2a	49	0.620	2.4	1.5	100	10.2	11.6	0.335
EHH4-2b	49	0.620	2.4	1.5	112	11.4	11.6	0.317
EHH5-1	139	0.715	7.9	3.1	231	23.6	26.3	0.126
EHH6-1	127	0.793	7.9	2.1	263	26.8	24.7	0.121
EHH6-2a	122	0.793	7.6	2.0	224	22.8	23.8	0.139
EHH6-2b	122	0.793	7.6	2.0	238	24.2	23.8	0.133
EHH7-1	156	0.859	10.5	1.7	310	31.6	29.7	0.095
EHH7-2a	159	0.859	10.7	1.7	305	31.2	30.2	0.095
EHH7-2b	159	0.859	10.7	1.7	299	30.5	30.2	0.097
EHH8-1	153	0.914	10.8	1.0	284	29.0	29.4	0.103
EHH8-2a	146	0.914	10.3	1.0	263	26.9	28.2	0.112
EHH8-2b	146	0.914	10.3	1.0	274	26.9	28.2	0.112
EHH9-1	193	0.960	14.3	0.6	282	28.8	36.3	0.089

**6.2 Abkürzungsverzeichnis**

A	Fläche
AA	Acrylsäure
ABPBI	Poly(2,5–benzimidazole)
AIBN	Azobis(isobuthyronitril)
AN	Acrylnitril
BA	Buthylacrylat
BZ	Brennstoffzelle
DEA	Diethyleamin
<i>DL</i>	Dotierlevel
$d_M$	Dicke der Membran
DMAEMA	N,N–Dimethylaminoethylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Elementaranalyse
EFZN	Energie–Forschungszentrum Niedersachsen
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ETFE	Poly(Ethylen– <i>alt</i> –Tetrafluorethylen)
FTIR	Fourier–transformierte Infrarotspektroskopie
F	Molenbruch des Monomers im Copolymer
FD	Funktionsdichte
FEP	Poly(Tetrafluorethylen– <i>co</i> –Hexafluorpropylen)
FTIR	Fourier–Transform–Infrarotspektrometer
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionslayer
GMA	Glycidylmethacrylat
HEA	Hydroxyethylacrylat
HEMA	2–Hydroxyethylmethacrylat

---

HT	Hochtemperatur
I	Brechungsindex
IEC	Ionenaustauschkapazität
I(t)	Wechselstrom
$K_B$	Boltzmann–Konstante
kGy	Kilogrey
$m_0$	Gewicht der Rückgradpolymermembran
$m_d$	Gewicht der dotierten Membran
$m_p$	Gewicht der gepfropften Membran
MEA	Membran–Elektroden–Einheit
MEHQ	Hydrochinon–Monomethylether
NT	Niedertemperatur
NVF	N–Vinylformamid
PA	Phosphorsäure
PA 6,6	Polyamid 6,6
PBI	Polybenzimidazol
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEM–BZ	Polymerelektrolytmembran–Brennstoffzelle
<i>PG</i>	Pfropfgrad
$\rho_P$	Funktionsdichten des Pfropfpolymers
$\rho_{PA}$	Funktionsdichten der Phosphorsäure
PSW	Pumpspeicherkraftwerk
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylamin
PVDF	Polyvinylidenfluorid
r	Copolymerisationsparameter

R	Ohm'scher Widerstand
RFB	Redox–Flow Batterie
SBA	2–Sulfobenzoesäureanhydrid
SOC	Ladezustand (English: State of Charge)
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrie
TMA	Trimethylamin
U(t)	Wechselspannung
UV	Ultraviolett
$V_B$	Verbrauch an HCl der Blindeprobe
VBC	4–Vinylbenzylchlorid
$V_B$	Verbrauch an HCl der Probe
VRFB	Vanadium–Redox–Flow Batterie
W	Gewichtgehalt
$\omega$	Kreisfrequenz
WA	Wasseraufnahme
$X_{\text{Rückgrad}}$	Gehalt des Rückgradpolymers
Z	Impedanz
$Z'$	Realteil der Impedanz
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz
$\lambda$	stöchiometrischen Gasüberschuss–Verhältnis
$\sigma$	Spezifische Leitfähigkeit

### 6.3 Literaturverzeichnis

- [1] P. Rundel, B. Meyer, M. Meiller, I. Meyer, R. Daschner, M. Jakuttis, M. Franke, S. Binder, A. Hornung, Speicher für die Energiewende, Fraunhofer UMSICHT, 05.09.2013.
- [2] K. J. Kim, M. K. Park, Y. J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, M. K. Kazaco, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 16913-16933.
- [3] P. Leung, X. Li, C. P. de Leon, L. Berlousi, C. T. John Low, F. C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 10125-10156.
- [4] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1137-1164.
- [5] W. Wang, Q. Luo, X. Wie, L. Li, Z. Yang, Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 970-986.
- [6] M. S. Kazacos, M. H. Charkarbarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleen, Progress in Flow Battery Research and Development, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R55-R79.
- [7] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, *Science*. 334 (2011) 928-936.
- [8] Y. Wang, K. Chen, J. Mishler, S. Cho, X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*. 88 (2011) 981-1007.
- [9] R. Devanathan, Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 101-119.
- [10] J. Kallitsis, M. Geormezi, S. Neophytides, Polymer Electrolyte Membranes for High Temperature Fuel Cells based on Aromatic Polyethers bearing Pyridine Units, *Polym. Int.* 58 (2009) 1226-1233.
- [11] S. Yi, F. Zhang, W. Li, C. Huang, H. Zhang, M. Pan, Anhydrous elevated-temperature polymer electrolyte membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 366 (2011) 349-355.
- [12] Q. Yan, H. Toghiani, Y-W. Lee, K. Liang, H. Causey, Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components, *J. Power Sources*. 160 (2006) 1242-1250.
- [13] N. N. Krishnan, D. Henkensmeie, J-H. Jang, H-J. Kim, Nanocomposite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Macromol. Mater. Eng.* 10 (2014) 1002.
- [14] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9349-9384.
- [15] R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 644-687.
- [16] G. Marsh, Membranes fit for a revolution, *Materialstoday*. 6 (2003) 38-43.
- [17] Quelle: [www.nafionstore.de](http://www.nafionstore.de), aufgerufen am 07.08.2015.

- [18] C. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2113-2116.
- [19] L. Y. B. T. P. W, A novel proton exchange membrane prepared from imidazole metal complex and Nafion for low humidity, *J. Membr. Sci.* 467 (2014) 236-243.
- [20] Q. Li, R. He, J. Jensen, N. Bjerrum, Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4896-4915.
- [21] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A. Bocarsly, Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 103 (2001) 1-9.
- [22] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tanga, C. Song, T. Navessin, et al, High temperature PEM fuel cells. *J. Power Sources.* 160 (2006) 872-891.
- [23] Y. Zhao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges, *J. Power Sources.* 167 (2007) 235-242.
- [24] X. Glipa, A. Hogarth, in, Johnson Matthey Technology Centre. (2001) 1-68.
- [25] P. Costamagna, C. Yang, A. Bocarsly, S. Srinivasan, Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1023-1033.
- [26] S. Reichman, A. Ulus, E. Peled, PTFE-Based Solid Polymer Electrolyte Membrane for High-Temperature Fuel Cell Applications, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B327-B333.
- [27] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1463-1502.
- [28] C. Pan, R. He, Q. Li, O. Jensen, N. Bjerrum, H. Hjlmand, A. Jesen, Integration of high temperature PEM fuel cells with a methanol reformer, *J. Power Sources.* 145 (2005) 392-398.
- [29] J. A. Asensio, E. M. Sanchez and P. Gomez-Romero, Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3210-3239.
- [30] M. Martinez, Y. Molmeret, L. Cointeaux, C. Iojoiu, J. Leprêtre, N. El Kissi, P. Judeinstein, J. Sanchez, Proton-Conducting Ionic Liquid based PEMFC membranes: the decisive effect of the ionomer ionic liquid interaction, *J. Power Sources.* 195 (2010) 5829-5839.
- [31] H. Eichlseder, M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik.* (2008) 155.
- [32] G. G. Scherer, *Fuel Cells II, Adv. Polym. Sci.* 216 (2008) 110.
- [33] A. Bendzulla, *Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5kW-Klassen*, Forschungszentrum, Jülich GmbH, IEF, IEF-3, 2010.
- [34] Y. L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A8-A16.

- 
- [35] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, Synthesis and Properties of New Poly(benzimidazole) Based on AB-type Monomer, *Adv. Polym. Sci.* 216 (2008) 63-124.
- [36] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physiochemical characterization and fuel cell applications, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 773-779.
- [37] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C, *J. Power. Sources.* 172 (2007) 163-171.
- [38] Q. Li, J. O. Jensen, C. Pan, V. Bandur, M. S. Nilsson, F. Schönberger, A. Chromik, M. Hein, T. Häring, J. Kerres, N. J. Bjerrum, Partially Fluorinated Aarylene Polyethers and their Ternary Blends with PBI and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Part II. Characterisation and Fuel Cell Tests of the Ternary Membranes, *Fuel Cells.* 8 (2008) 188-199.
- [39] J. A. Asensio, S. Borros, P. G. Romero, Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A304-A310.
- [40] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, N. J. Bejerrum, Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 277 (2006) 38-45.
- [41] H. J. Kim, T. H. Lim, PBI Derivatives: Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane for High Temperature Operation, *J. Ind. Eng. Chem.* 10 (2004) 1081-1085.
- [42] Q. Li, J. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, High temperautre proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 449-477.
- [43] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, Review High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) e A review, *J. Power Sources.* 231 (2013) 264-278.
- [44] J. Zhang, J. Wu, H. Zhang, PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis. (2013) 254-255.
- [45] C. Schmidt, Protonenleitende Membranen auf Basis phosphonierter und säure-dotierter Polymermatrices hergestellt durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation, Dissertation, TU-Clausthal, 2007.
- [46] I. Konte, Synthese strahlungsinduzierter Pfropfpolymermembranen zum Einsatz in HT-PEM- und NT-PEM-Brennstoffzellen, Dissertation, TU-Clausthal, 2011.
- [47] X. Li, M. Drache, U. Gohs, S. Beuermann, Novel concept of polymer electrolyte membranes for high-temperature fuel cells based on ETFE grafted with neutral acrylic monomers, *J. Membr. Sci.* 495 (2015) 20-28.
- [48] A. Vinke, G. Marbach, J. Vinke, *Chemie für Ingenieure*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, (2013) 194.
- [49] <http://www.returntoflight.org>, aufgerufen am 07.08.2015.
- [50] <http://history.nasa.gov/SP-350/ch-4-3.html>, aufgerufen am 07. 08.2015.
- [51] L. O. Williams, *Hydrogen Power: An Introduction to Hydrogen Energy and Its Applications*, Pergamon international library, 1980.
- [52] A. E. Fuhs, *Hybrid Vehicles and the future of Personal Transportation*, CRC Press, 2009.

- [53] C. Reese, Jahrbuck der Schiffbautechnischen Gesellschaft, 97. Band, Springer-Verlag, 2003.
- [54] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, 2. Auflage, Springer Viewweg Verlag, 2013.
- [55] BMVBS: Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie (NIP), aufgerufen am 07. 08. 2015.
- [56] <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/about-fuel-cells.aspx> 07. 08. 2015.
- [57] R. Zahoransky, H. J. Allelein, E. Bollin, H. Oehler, U. Schelling, H. Schwarz, Energie-technik: Systeme zur Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf. 6. Auflage, Springer Viewweg, 2013.
- [58] <http://www.solvay.com>, aufgerufen am 07.08.2015.
- [59] A. Schneider, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie: Wie wettbewerbsfähig sind die Deutschen? GENIOS Verlag, 2007.
- [60] R. Peters, Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt, Springer Verlag, 2015.
- [61] Wasserstoff-Gesellschaft Hamburg e.V., Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie für eine nachhaltige Zukunft, Hydrozeit Verlag, 2014.
- [62] R. Rashidi, I. Dincer, G. F. Naterer, P. Berg, Performance evaluation of direct methanol fuel cells for portable applications, J. Power Sources. 187 (2009) 509-516.
- [63] G. Weaver, World Fuel Cells: An Industry Profile with Market Prospects to 2010, Elsevier Verlag, 2002.
- [64] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de>, aufgerufen am 29. 07. 2015.
- [65] U. Benz, W. Tillmetz, Spektrum der Wissenschaft, 1995, 97-104.
- [66] Ledjeff-Hey, Konstantin: Brennstoffzellen, Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Auflage, C. F. Müller Verlag, 2001.
- [67] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes, Brennstoffzellen, C. F. Müller, (2006) 6-7.
- [68] S. Seetharaman, G. Sozhan, S. Ravichandran, S. Vasudevan, J. Davidson, Sulfonated poly (ether ether)-based composite proton-exchange membrane for energy production, Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 60 (2011) 742–753.
- [69] T. Yang, Composite membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfated poly(vinyl alcohol) for use in direct methanol fuel cells, J. Membr. Sci. 342 (2009) 221–226.
- [70] M. L. Di Vona, Z. Ahmed, S. Bellitto, A. Lenci, E. Traversa, S. Licoccia, SPEEK-TiO<sub>2</sub> nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol-gel process, J. Membr. Sci. 296 (2007) 156-161.
- [71] K. J. Chae, K. Y. Kim, M. J. Choi, E. Yuan, I. S. Kim, X. Ren, M. Lee, Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)-based composite proton exchange membrane reinforced with nanofibers for microbial electrolysis cells, Chem. Eng. J. 254 (2014) 393-398.
- [72] K. J. Chae, M. J. Choi, J. Lee, F.F. Ajayi, I. S. Kim, Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis, Int. J. Hydrogen Energ. 33 (2008) 5184-5192.
- [73] S. Yi, F. Zhang, W. Li, C. Huang, H. Zhang, M. Pan, Anhydrous elevated-temperature polymer electrolyte membranes based on ionic liquids, J. Membr. Sci. 366 (2011) 349-355.



- 
- [74] J. M. Song, S. Y. Cha, M. W. Lee, Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, *J. Power. Sources.* 94 (2001) 78-84.
- [75] Y. T. Kim, K. H. Kim, M. K. Song, H. W. Rhee, Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 612-615.
- [76] N. N. Krishnan, D. Henkensmeie, J-H. Jang, H-J. Kim, Nanocomposite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Macromol. Mater. Eng.* 10 (2014) 1002.
- [77] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9349-9384.
- [78] R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 644-687.
- [79] M. Cappadonia, J. Wilhelm, U. Stimming, Proton conduction of Nafion® 117 membrane between 140 K and room temperature, *J. Electroanal. Chem.* 376 (1994) 189-193.
- [80] J. J. Summer, S. E. Creager, J. J. Ma, D. D. DesMarteau, Proton Conductivity in Nafion® 117 and in a Noval Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 107-110.
- [81] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 213-223.
- [82] K. A. Mauritz, Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides. *Mat. Sci. Eng.* 6 (1998) 121-133.
- [83] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, E. Pagano, Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8925-8930.
- [84] A. S. Arico, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts, *J. Power Sources.* 178 (2008) 525-536.
- [85] Z. Tu, H. Zhang, Z. Luo, J. Liu, Z. Wan, M. Pan, Evaluation of 5 kW proton exchange membrane fuel cell stack operated at 95 °C, *J. Power Sources.* 222 (2013) 277-281.
- [86] W. Hogarth, J. Diniz da Costa, G. Lu, Solid acid membranes for high temperature (>140° C) proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 142 (2005) 233-237.
- [87] O. Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications, *J. Power Sources.* 127 (2004) 135-161.
- [88] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers, A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L46-L48.
- [89] J. Sun, L. Jordan, M. Forsyth, D. MacFarlane, Acid – Organic base swollen polymer membranes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1703-1708.

- [90] C. Schmidt, T. Glück, G. Schmidt-Naake, Proton exchange membranes by radiation-induced graft polymerization of glycidyl methacrylate on poly(tetrafluoroethylene-alt-ethylene) (ETFE) - modification with butyl acrylate and acrylonitrile, *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007) 137-145.
- [91] M. S. Jun, J. D. Kim, A novel Nafion-123 Triazole - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite membrane for non-humidity condition and high temperature PEMFC, *ECS Trans.* 58 (2013) 1195-1204.
- [92] J. Wainright, M. Litt, R. Savinell, High temperature membranes, *Handbook of fuel cells.* (2003) 436-446.
- [93] Q. Li, R. He, J. Jensen, N. Bjerrum, PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells-preperation, characterization and fuel cell demonstration. *Fuel Cells.* 4 (2004) 147-159.
- [94] J. Asensio, P. Gomez-Romero, Recent developments on proton conducting poly(2,5-benzimidazole)(AB-PBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells.* 5 (2005) 336-343.
- [95] F. A. M. Loureiro, R. P. Pereira, A. M. Rocco, Polyethyleneimine-Based Semi-Interpenetrating Network Membranes for Fuel Cells, *ECS Trans.* 58 (2013) 1153-1163.
- [96] J. Wainright, J. Wang, D. Weng, R. Savinell, M. Litt, Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L121-L123.
- [97] C. Wieser, Novel Polymer Electrolyte Membranes for Automotive Applications – Requirements and Benefits, *Fuel Cells.* 4 (2004) 245-250.
- [98] P. Musto, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole /polyetherimide blend, *Polymer* 34 (1993) 2934-2945.
- [99] E. D. Castro, PBI-Phosphoric Acid Based Membrane Electrode Assemblies: Status update, [www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells), aufgerufen am 07.08.2015.
- [100] M. Schuster, W. Meyer, ANHYDROUS PROTON-CONDUCTING POLYMERS, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 233-261.
- [101] R. Scheffler, G. Hübner, F. Seyfried, K. Schröder, H. Steffen, M. Wark, J. Caro, Plasmamodifizierung von Polybenzimidazol-Polymermembranen für die PEM-Brennstoffzelle, *Chem. Ing. Tech.* 81 (2009) 1911-1919.
- [102] H.-J. Lee, B. G. Kim, D. Hoon Lee, S. J. Park, Y. Kim, J. W. Lee, D. Henkensmeier, S. W. Nam, H.-J. Kim, H. Kim, J.-Y. Kim, Demonstration of a 20 W class high-temperature polymer electrolyte fuel cell stack with novel fabrication of a membrane electrode assembly, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 5521-5526.
- [103] G. Schmidt-Naake, Polymer-Säure-Komposite auf Basis strahlungsinduzierter Pfropfpolymerisation für Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen, *Chem. Ing. Tech.* 81 (2009) 599-609.
- [104] J. Asensio, B. Salvador, P. Gomez-Romero, Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 89-93.

- 
- [105] T. Glück, Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten – Synthese von Polymerelektrolytmembranen für PEM-Brennstoffzellen, Dissertation, TU-Clausthal, 2010.
- [106] R. Qiu, Synthese und Protonenleitfähigkeit von Polymerelektrolytmembranen hergestellt durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation, Dissertation, TU-Clausthal, 2011.
- [107] C. Schmidt, G. Schmidt-Naake, Proton Conducting Membranes Obtained by Doping Radiation-Grafted Basic Membrane Matrices with Phosphoric Acid, *Macromol. Mater. Eng.* 292 (2007) 1164-1175.
- [108] C. Schmidt, G. Schmidt-Naake, Phosphorsäuredotierte Protonenleiter auf Basis von aminierten Membranen aus ETFE-graft-poly-(glycidylmethacrylat)-Derivaten, *Chem. Ing. Tech.* 80 (2008) 317-325.
- [109] C. Schmidt, G. Schmidt-Naake,  $\text{Fe}^{2+}$  Catalyzed Synthesis of Radiation Grafted Functional Membranes and Application in Fuel Cells and Ion Recovery, *Macromol. Symp.* 259 (2007) 181-187.
- [110] G. Schmidt-Naake, M. Böhme, A. Cabrera, Synthesis of Proton Exchange Membranes with Pendent Phosphonic Acid Groups by Irradiation Grafting of VBC, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 720-724.
- [111] L. I. Şanlı, S. A. Gürsel, Synthesis and characterization of novel graft copolymers by radiation-induced grafting, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 2313-2323.
- [112] M. M. Nasef, E. Shamsaei, H. Saidi, A. Ahmad, K. Z. M. Dahlan, Preparation and characterization of phosphoric acid composite membrane by radiation induced grafting of 4-vinylpyridine onto poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) followed by phosphoric acid doping, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 549-557.
- [113] M. M. Nasef, A. A. Ali, H. Saidi, Composite proton conducting membrane by radiation-induced grafting of 1-vinylimidazole onto poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) and phosphoric acid doping, *High Perform. Polym.* 25 (2013) 198-204.
- [114] H. Prifiti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, Membranes for Redox Flow Battery Applications, *Membranes*. 2 (2012) 275-306.
- [115] M. Skyllas-Kazaco, M. H. Charabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, Progress in flow battery research and development, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R55-R79.
- [116] S. A. Funke, M. Wietschel, Bewertung des Aufbaus einer Ladeinfrastruktur für eine Redox-Flow-Batterie-basierte Elektromobilität, Fraunhofer ISI, 06.2012.
- [117] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, Ion Exchange Membrane for Vanadium Redox Flow Battery (VRB) Applications, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1147-1160.
- [118] M. Skyllas-Kazacos, R. M. Bankstown, R. R. Lindfield, All-Vanadium Redox Battery. U. S. Patent 4, 786, 567, 22 November 1988.
- [119] C. Menictas, D. R. Hong, Z. Yan, J. Wilson, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, Status of the vanadium flow battery development program, Proceedings of the Electrical Engineering development program, Proceedings of the Electrical Engineering Congress, Sydney, Australia, 1994.
- [120] C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier Verlag, 2009.

- [121] P. Leung, X. Li, C. P. de Leon, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Advances*. 2 (2012) 10125-10156.
- [122] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries, *Inz. J. Energ. RES.* 34 (2010) 182-189.
- [123] T. SHIGEMATSU, Redox Flow Battery for Energy Storage, *SEI TECHNICAL REVIEW*. 73 (2001).
- [124] M. Skyllas-Kazacos, The Vanadium Redox Flow Battery and Fuel Cell for large-scale energy storage, 19th World Energy Congress, Sydney, Australia, 2004.
- [125] A. Parasuramana, T. M. Lima, C. Menictasc, M. Skyllas-Kazaco, Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochim. Acta*. 101 (2013) 27-40.
- [126] Demonstrating Megawatt-Class Power Generation/Storage System at Yokohama Works, Sumitomo Electric Industries, Ltd. aufgerufen am 17.04.2012.
- [127] C. Brunetto, A. Moschetto, G. Tina, PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy, *Electr. Pow. Syst. Res.* 79 (2009) 17-26.
- [128] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4365 – 4380.
- [129] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft, Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 145-152.
- [130] D. I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, S. Caprarescu, Practical Considerations Regarding the Measurement of Ionic Conductivity by EIS in Conductive Polymers, *Chem. Bull.* 53 (2008) 1-2.
- [131] E. B. Easton, P. G. Pickup, An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 2469-2474.
- [132] E. H. Aglzim, A. Rouane, R. El-Mozine, An Electronic Measurement Instrumentation of the Impedance of a Loaded Fuel Cell or Battery, *Sensors*. 7 (2007) 2363-2377.
- [133] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1556-1564.
- [134] A. Schlüter, C. Hawker, J. Sakamoto, *Synthesis of Polymer-New Structures and Methods*, Wiley-VCH, 2012.
- [135] J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, T. Sakamura, H. Kubota, M. Yoshida, Preparation of ETFE-based fuel cell membranes using UV-induced photografting and electron beam-induced crosslinking techniques, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 373-379.
- [136] J. Qiu, J. Zhang, J. Chen, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, G. Wei, Amphoteric ion exchange membrane synthesized by radiation-induced graft copolymerization of styrene and dimethylaminoethyl methacrylate into PVDF film for vanadium redox flow battery applications, *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 9-15.
- [137] U. Lappan, U. Geißler, U. Gohs, S. Uhlmann, Influence of Irradiation Temperature on Grafting of Styrene into Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) Films, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 510-515.

- 
- [138] U. Lappan, U. Geißler, U. Gohs, S. Uhlmann, Grafting of styrene into pre-irradiated fluoropolymer films: Influence of base material and irradiation temperature, *Radiat. Phys. Chem.* 79 (2010) 1067-1072.
- [139] U. Lappan, U. Geißler, S. Uhlmann, Pre-irradiation grafting of styrene into modified fluoropolymers, *Macromol. Symp.* 254 (2007) 254-259.
- [140] W. Bürger, K. Lunkwitz, G. Pompe, A. Petr, D. Jehnichen, Radiation degradation of fluoropolymers: Carboxylated fluoropolymers from radiation degradation in presence of air, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 1973-1985.
- [141] R. Benedix, *Bauchemie, Einführung in die Chemie für Bauingenieure*, 5. Auflage, 2011, 462.
- [142] J. Y. Sohn, H. J. Sung, J. M. Song, J. Shin, Y. C. Nho, Radiation-grafted proton exchange membranes based on co-grafting from binary monomer mixtures into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film, *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 923-926.
- [143] Y. Buchmüller, A. Wokaun, L. Gubler, Fuel Cell Membranes Based on Grafted and Post-Sulfonated Glycidyl Methacrylate (GMA), *Fuel Cells* 13 (2013) 1177-1185.
- [144] G. Casella, *Statistical Design*, Springer Verlag, 2008.
- [145] S. Brandt, H. D. Dahmen, *Elektrodynamik: eine Einführung in Experiment und Theorie*, 3. Auflage, Springer Verlag, 1997.
- [146] S. Soravia, A. Orth, *Design of Experiments*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009.
- [147] L. Kish, *Statistical Design of Research*, John Wiley & Sons Verlag, 2004.
- [148] J. C. Miller, J. N. Miller, *Statistics for analytical chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Verlag, 1988.
- [149] M. Böhme, *Synthese und Charakterisierung von Protonenaustauschmembranen durch strahlungsinduziertes Pfropfen auf Basis von Sulfon-, Phosphor- und Phosphonsäure* Dissertation, TU-Clausthal, 2004.
- [150] X. Li, A. dos Santos, M. Drache, X. Ke, U. Gohs, T. Turek, M. Becker, U. Kunz, S. Beuermann, Polymer electrolyte membranes prepared by pre-irradiation induced graft copolymerization on ETFE for vanadium redox-flow battery applications, *eingereicht zu J. Membr. Sci.* 2015.
- [151] A. Chromik, A. R. dos Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, J. Kerres, Stability of acid-excess acid-base blend membranes in all-vanadium redox-flow batteries, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 148-155.
- [152] U. Lappan, U. Geißler, U. Gohs, S. Uhlmann, Influence of irradiation temperature on grafting of styrene into poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 510-515.
- [153] U. Lappan, U. Geißler, U. Gohs, S. Uhlmann, Grafting of styrene into pre-irradiated fluoropolymer films: Influence of base material and irradiation temperature, *Rad. Phys. Chem.* 79 (2010) 1067-1072.
- [154] X. Li, M. Drache, U. Gohs, S. Beuermann, Polymerelektrolytmembranen für Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen aus strahlungsinduzierter Pfropfcopolymerisation von (Meth)Acrylaten auf ETFE, *Chem. Ing. Tech.* 88 (2016) 607-615.

- [155] A. M. Van Herk, T. Müller, T. Dröge, Nonlinear least squares fitting applied to copolymerization modeling, *Macromol. Theory Simul.* 6 (1997) 1263-1276.
- [156] J. Mathew-Krotz, V. Mahadevan, Redox-initiated radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate, 3 Copolymerization with nine monomers, effect of structure and media on the reactivity of monomers, *Machromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1597-1604.
- [157] X. Ke, Grafting von funktionellen Methacrylaten auf fluorierte Gerüstmaterialien, Masterarbeit, TU-Clausthal, 2015.
- [158] W. Lai, S. M. Haile, Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2979-2997.
- [159] K. Jetsrisuparb, H. B. Youcef, A. Wokan, L. Gubler, Radiation grafted membranes for fuel cells containing styrene sulfonic acid and nitrile comonomers, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 28-37.
- [160] J. R. Varoce, R. C. T. Slade, E. L. H. Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, D. C. Apperley, Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-Derived Radiation-Grafted Anion-Exchange Membrane with Properties Specifically Tailored for Application in Methal-Cation-Free Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2686-2693.
- [161] J. R. Varoce, R. C. T. Slade, An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 839-843.
- [162] A. Chromik, A.R. Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, J. Kerres, Stability of acid-excess acid-base blend membranes in all-vanadium redox-flow batteries, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 148-155.
- [163] D. Chen, M.A. Hickner, E. Agar, E.C. Kumbur, Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium flow batteries, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 34-40.
- [164] X. Li, M. Drache, X. Ke, U. Gohs, S. Beuermann, HTPEM application of (acrylic acid - co - hydroxyethyl methacrylate) graft ETFE doped with phosphoric acid, *Macromol. Mater. Eng.* 301 (2015) 56-64.
- [165] I. Lacik, S. Beuermann, M. Buback, PLP-SEC study into free-radical propagation rate of nonionized acrylic acid in aqueous solution, *Macromolecules.* 36 (2003) 9355-9363.
- [166] I. Lacik, S. Beuermann, M. Buback, Aqueous phase size-exclusion-chromatography used for PLP-SEC studies into free-radical propagation rate of acrylic acid in aqueous solution, *Macromolecules* 34 (2001) 6224-6228.
- [167] I. Lacik, S. Beuermann, M. Buback, PLP-SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 1080-1087.
- [168] S. Beuermann, M. Buback, Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 191-254.
- [169] H. Chu, J. Wu. Free-radical propagation rate coefficients for hydroxyalkyl methacrylates and cyclohexyl methacrylate, *J. Polym. Res.* 14 (2007) 201-206.

- 
- [170] S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, S. Kukuckova, I. Lacik, Propagation kinetics of Free-Radical Methacrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution. The Effect of Concentration and Degree of Ionization. *Macromol. Symp.* 248 (2007) 23-32.
- [171] P. Hesse, Dissertation, Göttingen, 2008.
- [172] L. Gubler, Polymer Design Strategies for Radiation-Grafted Fuel Cell Membranes, *Adv. Energy. Mater.* 4 (2014) 1300827.
- [173] R. G. Brereton, *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, Wiley, Chichester 2003.
- [174] R. Mee, *A Comprehensive Guide to Factorial Two-Level Experimentation*, Springer New York, 2009.
- [175] The R Project for Statistical Computing, [www.r-project.org](http://www.r-project.org), accessed May, 2015.
- [176] J. F. G. A. Jasen, E. E. J. E. Houben, P. H. G. Tummers, D. Wienke, J. Hoffmann, Real-Time Infrared Determination of Photoinitiated Copolymerization Reactivity Ratios: Application of the Hilbert Transform and Critical Evaluation of Data Analysis Techniques, *Macromolecules.* 37 (2004) 2275-2286.
- [177] N. N. Greenwood, A. Thompson, The Mechanism of Electrical Conduction in Fused Phosphoric and Trideuterophosphoric Acids, *J. Chem. So.* (1959) 3485-3492.
- [178] R. A. Munson, Self-Dissociative Equilibria in Molten Phosphoric Acid, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3374-3380.
- [179] A. de Klerk, Key catalyst types for the efficient refining of Fischer-Tropsch syncrude: alumina and phosphoric acid, *Catalysis.* 23 (2011) 1-49.
- [180] M. S. Kondratenko, I. I. Ponomarev, M. O. Gallyamov, D. Y. Razorenvo, Y. A. Volkova, E. P. Kharitonova, A. R. Khokhlov, Novel composite Zr/PBI-O-PhT membranes for HT-PEFC applications, *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 481-492.
- [181] K. Shirata, S. Kawauchi, Effect of Benzimidazole Configuration in Polybenzimidazole Chain on Interaction with Phosphoric Acid: A DFT Study, *J. Phys. Chem. B.* 119 (2015) 592-603.
- [182] V. Bloomfield, *Using R for Numerical Analysis in Science and Engineering.* 2014.
- [183] J. Song, S. Lee, H. Woo, J. Sohn, J. Shin, Thermal Behavior of Poly(vinylbenzyl chloride)-Grafted Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) Films, *J. Polym. Sci. B.* 52 (2014) 517-525.
- [184] S. A. Gürsel, J. Schneider, H. B. Youcef, A. Wokaun, G. G. Scherer, Thermal Properties of Proton-Conducting Radiation-Grafted Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 3577-3585.
- [185] J. Lobato, P. Canizares, M. A. Rodrigo, J. A. Aguilar, Improved polybenzimidazole films for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped PBI-based high temperature PEMFC, *J. Membr. Sci.* 306 (2007) 47-55.
- [186] C. Wannek, W. Lehnert, J. Mergel, Membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells based on poly(2,5-benzimidazole) membranes with phosphoric acid impregnation via the catalyst layers, *J. Power Sources.* 192 (2009) 258-266.
- [187] C. Wannek, B. Kohnen, H.-F. Oetjen, H. Lippert, J. Mergel, Durability of ABPBI-based MEAs for High Temperature PEMFCs at Different Operating Conditions, *Fuel Cells.* 8 (2008) 87-95.

- [188] F. J. Pinar, P. Canizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, J. Lobato, Scale-up of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell based on polybenzimidazole, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4306-4313.
- [189] F. J. Pinar, P. Canizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, J. Lobato, Long-term testing of a high-temperature proton exchange membrane fuel cell short stack operated with improved polybenzimidazole-based composite membranes, *J. Power Sources*. 274 (2015) 177-185.